



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

CONFÉDÉRATION SUISSE CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 24 OCT 2000

PCT

EP 00/08656

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territtorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

PRIORITY

- 5. Juli 2000 Bern.

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren Administration des brevets Amministrazione die brevetti

Patentgesuch Nr. 1999 1642/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

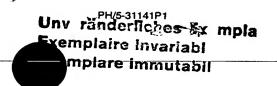
Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

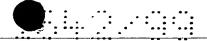
Titel: Neue Herbizide.

Patentbewerber: Novartis AG Schwarzwaldallee 215 4058 Basel

Anmeldedatum: 07.09.1999

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07D





PH/5-31141P1

Neue Herbizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, herbizid wirksame durch eine Phenylgruppe substituierte Heterocyclen, Verfahren zu ihrer Herstellung, Mittel, die diese Verbindungen enthalten, sowie ihre Verwendung zum Bekämpfen von Unkräutern, vor allem in Nutzpflanzenkulturen oder zum Hemmen des Pflanzenwachstums.

3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate mit herbizider Wirkung sind beispielsweise in EP-A-0 508 126, WO 96/25395 und WO 96/21652 beschrieben.

Es wurden nun neue durch eine Phenylgruppe substituierte Heterocyclen mit herbiziden und wuchshemmenden Eigenschaften gefunden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Formel I

worin

 R_1 und R_3 unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy, C_1 - C_2 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_2 -Hydroxyalkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxycarbonyl bedeuten;

 C_2 - C_{10} -Alkylaminocarbonyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Dialkylaminocarbonyloxalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxycarbonylaminoalkyl, C_1 - C_{10} -N-Alkoxycarbonyl-N-alkylamino-alkyl, C_1 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₄ und R₅ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und
Schwefel enthalten kann und der zusätzlich eine anelierte oder spirogebundene, aus 2 bis
6 Kohlenstoffatomen bestehende Alkylen- oder Alkenylenkette enthalten kann, die
ihrerseits ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff und Schwefel enthalten
kann;

 R_2 , R_6 und R_{32} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten:

R₇, R₃₁ und R₃₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl; R₈ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyloxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkinyloxyalkyl, C₂-C₁₀-Alkylthioalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder R₆ und R₇ oder R₂ und R₃₁ oder R₃₂ und R₃₃ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 3- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann; oder R₆ und R₈ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5-bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_9 und R_{11} oder R_9 und R_{10} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 $R_{13},\,R_{14},\,R_{34}$ und R_{35} unabängig voneinander $C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkyl,\,C_1\text{-}C_{10}\text{-}Halogenalkyl,\,}C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkoxyalkyl,\,}C_3\text{-}C_{10}\text{-}Alkenyloxyalkyl,\,}C_3\text{-}C_{10}\text{-}Alkinyloxyalkyl,\,}C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkylsulfinylalkyl,\,}C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkylsulfinylalkyl,\,}C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkylsulfonylalkyl,\,}C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkylsulfonylalkyl,\,}C_3\text{-}C_{10}\text{-}Cycloalkyl,\,}Aryloder Heteroaryl bedeuten; oder$

<-

Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amine-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy- C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkoxyl, C₁-C₅-alkyl, Phenoxy- C₁-C₅-alkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₂-C₅-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxyl, C₁-C₃-C₇-Cycloalkylamino oder C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-Cycloalkylamino oder C₃-C₇-Cycloalkylamino oder C₃-C₇-Cycloalkylamino oder C₃-C₇-Cycloalkylamino oder C₃-C₇-Cycloalkoxyl bedeuten;

 R_{24} , R_{25} und R_{26} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Cyanoalkyl, C_1 - C_{10} -Nitroalkyl, C₁- C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino- C₁-C₅-alkyl, $C_3-C_7-Cycloalkyl-C_1-C_5-alkyl,\ C_2-C_{10}-Alkoxy-alkyl,\ C_4-C_{10}-Alkenyloxy-alkyl,\ C_4-C_{10}-Alkinyloxy-alkyl,\ C_4$ alkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthio-alkyl, C_1 - C_5 -Alkysulfoxyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_5 -alkyl, $C_2-C_8-Alkylideneamino-oxy-C_1-C_5-alkyl,\ C_1-C_5-Alkylcarbonyl-C_1-C_5-alkyl,\ C_1-C_5-alkyl,\ C_1-C_5-alkylcarbonyl-C_1-C_5-alkyl,\ C_1-C_5-alkylcarbonyl-C_1-C_5-alkylcar$ Alkoxycarbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Amino-carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino-carbonyl- C_1-C_5 -alkyl, C_1-C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1-C_5 -alkyl, C_1-C_5 -Alkylcarbonyl- $(C_2-C_5$ -alkyl)aminoalkyl, C_3 - C_6 -Trialkylsilyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_5 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenoxy- C_1 - C_5 -alkyl, Heteroaryloxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 -C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, oder Heteroaryl oder Heteroarylamino, oder durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl oder Heteroarylamino, Diheteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, oder C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy,

Alkinyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthio-, Alkylsulfonyl-, Alkylaminocarbonyl-, Dialkylaminocarbonyl-Alkylaminoalkyl, Phenylalkyl-, Nitroalkyl-, Aminoalkyl- und N-Alkoxycarbonyl-Nalkylaminoalkylgruppen leiten sich von den genannten Alkylresten ab. Die Alkenyl- und Alkinylgruppen können ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Unter Alkenyl ist beispielsweise Vinyl, Allyl, Methallyl, 1-Methylvinyl oder But-2-en-1-yl zu verstehen. Alkinyl bedeutet beispielsweise Ethinyl, Propargyl, But-2-in-1-yl, 2-Methylbutin-2-yl oder But-3-in-2-yl. Alkinyl bedeutet beispielsweise Ethinyl, Propargyl, But-2-in-1-yl, 2-Methylbutin-2-yl oder But-3-in-2yl. Halogenalkylgruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Halogenalkyl ist beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, Pentafluorethyl, 1.1-Difluor-2,2,2-trichlorethyl, 2,2,3,3-Tetrafluorethyl und 2,2,2-Trichlorethyl; vorzugsweise Trichlormethyl, Difluorchlormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Dichlorfluormethyl. Als Halogenalkenyl kommen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierte Alkenylgruppen in Betracht, wobei Halogen Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbescndere Fluor und Chlor bedeutet, beispielsweise 2,2-Difluor-1-methylvinyl, 3-Fluorpropenyl, 3-Chlorpropenyl, 3-Brompropenyl, 2,3,3-Trifluorpropenyl, 2,3,3-Trichlorpropenyl und 4,4,4-Trifluor-but-2-en-1-yl. Unter den durch Halogen 1-, 2- oder 3-fach substituierten C2-C6-Alkenylgruppen sind diejenigen bevorzugt, die eine Kettenlänge von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen besitzen. Alkoxygruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Alkoxy ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy sowie die Isomeren Pentyloxy und Hexyloxy; vorzugsweise Methoxy und Ethoxy. Alkylcarbonyl steht vorzugsweise für Acetyl oder Propionyl. Alkoxycarbonyl bedeutet beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, iso-Propoxycarbonyl, n-Butoxycarbonyl, iso-Butoxycarbonyl, sek.-Butoxycarbonyl oder tert.-Butoxycarbonyl; vorzugsweise Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl. Alkylthiogruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Alkylthio ist beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, iso-Propylthio, n-Butylthio, iso-Butylthio, sek.-Butylthio oder tert.-Butylthio, vorzugsweise Methylthio und Ethylthio. Alkylsulfinyl ist beispielsweise Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, iso-Propylsulfinyl, n-Butylsulfinyl, iso-Butylsulfinyl, sek.-Butylsulfinyl, tert.-Butylsulfinyl; vorzugsweise Methylsulfinyl und Ethylsulfinyl. Alkylsulfonyl steht beispielsweise für Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, iso-Propylsulfonyl, n-Butylsulfonyl, iso-Butylsulfonyl, sek.-Butylsulfonyl oder tert.-Butylsulfonyl; vorzugsweise für Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl. Alkylamino ist beispielsweise Methylamino, Ethylamino, n-Propylamino, iso-Propylamino oder die isomeren Butylamine. Dialkylamino steht beispielsweise für Dimethylamino, Methylethylamino, Diethylamino,

<



$$X_8R_{28}$$
 X_8R_{28}
 X_8R_{28}

worin X_8 Schwefel oder Sauerstoff bedeutet, R_{28} C_1 - C_4 -Alkoxyl oder beide R_{28} bilden mit der $-X_8$ -C- X_8 -Brücke, an die sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der mit Methyl, Ethyl, Methoxy oder einer Ketogruppe substituiert sein kann,

 R_{29} C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl oder C_2 - C_4 -Halogenalkenyl bedeutet, R_{30} und R_{37} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, oder R_{30} und R_{37} bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 6 gliedrigen Ring, der ein Heteroatom ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann.

In den Substituentendefinitionen bedeutet die Zahl der Kohlenstoffatome die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen sowie den davon abgeleiteten Gruppen wie z.B. Halogenalkyl oder Alkenyloxy. C₂-C₃-Alkoxyalkyl umfaßt daher Methoxymethyl, Metoxyethyl und Ethoxymethyl. C₃-Alkoxycarbonylalkyl umfaßt Methoxycarbonylethyl und Ethoxycarbonylmethyl.

Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkationen für die Substituenten G_1 bis G_9 sind beispielsweise die Kationen von Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium und Ammonium. Bevorzugte Sulfoniumkationen sind insbesondere Trialkylsulfoniumkationen, worin die Alkylgruppen vorzugsweise je 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische, und/oder optische Isomere und Isomerengemische sowie als Tautomere und Tautomerengemische vorliegen. Diese Verbindungen der Formel I bilden ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Beispielsweise können die Verbindungen der Formel I, worin Q für Q₁ steht und die Gruppe G₁ Wasserstoff bedeutet, in den folgenden tautomeren Gleichgewichten vorliegen:

Unter den Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden als Salzbildner sind die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium hervorzuheben, insbesondere aber die von Natrium oder Kalium.

Als Beispiele für zur Ammoniumsalzbildung geeignete Amine kommen sowohl Ammoniak wie auch primäre, sekundäre und tertiäre C_1 - C_{18} -Alkylamine, C_1 - C_4 -Hydroxyalkylamine und C₂-C₄-Alkoxyalkylamine in Betracht, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, die vier isomeren Butylamine, n-Amylamin, iso-Amylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Methyl-ethylamin, Methyl-iso-propylamin, Methylhexylamin, Methyl-nonylamin, Methyl-pentadecylamin, Methyl-octadecylamin, Ethylbutylamin, Ethyl-heptylamin, Ethyl-octylamin, Hexyl-heptylamin, Hexyl-octylamin, Dimethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-namylamin, Di-iso-amylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, iso-Propanolamin, N,N-Diethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Butylethanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-n-amylamin, Methoxyethylamin und Ethoxyethylamin; heterocyclische Amine wie z.B. Pyridin, Chinolin, iso-Chinolin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Indolin, Chinuclidin und Azepin; primäre Arylamine wie z.B. Aniline, Methoxyaniline, Ethoxyaniline, o,m,p-Toluidine, Phenylendiamine, Benzidine, Naphthylamine und o,m,p-Chloraniline; insbesondere aber Triethylamin, iso-Propylamin und Di-iso-propylamin.

Bevorzugte quarternäre Ammoniumbasen, die zur Salzbildung geeignet sind, entsprechen z.B. der Formel [N($R_a R_b R_c R_d$)]OH, worin R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander C_1 - C_4 Alkyl bedeuten. Andere geeignete Tetraalkylammoniumbasen mit anderen Anionen können beispielsweise durch Anionenaustauschreaktionen erhalten werden.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, daß R_4 und R_5 unahängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkylthioalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_1 - C_6 -Aminoalkyl, C_2 - C_6 -Dialkylaminoalkyl, C_3 - C_6 -Alkylaminoalkyl, C_1 - C_6 -Cyanoalkyl, C_4 - C_8 -Cycloalkylalkyl, C_7 - C_8 -Phenylalkyl, C_7 - C_8 -Heteroarylalkyl, C_7 - C_8 -Phenoxylalkyl, C_7 - C_8 -Heteroaryloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkylidenaminooxyalkyl, C_1 - C_6 -Nitroalkyl, C_4 - C_6 -Nitroalkyl, C_4 - C_6 -Nitroalkyl, C_4 - C_6 -Alkylidenaminooxyalkyl, C_1 - C_6 -Nitroalkyl, C_4 - C_6 -Alkylidenaminooxyalkyl, C_1 - C_6 -Nitroalkyl, C_4 - C_6 -Nitroalkyl, C_4 - C_6 -Alkylidenaminooxyalkyl, C_1 - C_6 -Nitroalkyl, C_4 - C_6 - $C_$

Alkylsulfoxylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylcarbonyl-alkyl, C_3 - C_6 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₁₃ und R₁₄ oder R₃₄ und R₃₅ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann,

 R_{16} C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkyloxyalkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

 $R_{17}\ C_1-C_6-Alkyl,\ C_1-C_6-Halogenalkyl,\ C_2-C_6-Alkoxyalkyl,\ C_4-C_6-Alkenyloxyalkyl,\ C_4-C_6-Alkylsulfinylalkyl,\ C_2-C_6-Alkylsulfinylalkyl,\ C_2-C_6-Alkylsulfinylalkyl,\ C_3-C_6-Alkylsulfinylalkyl,\ C_3-C_$

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkoxalkyl; oder

 R_{17} und R_{18} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 3- bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann,

 R_{19} und R_{36} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, Phenyl, oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₁₈ und R₁₉ oder R₁₈ und R₃₆ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 $\mathsf{R}_{20},\,\mathsf{R}_{21},\,\mathsf{R}_{22},\,\mathsf{R}_{23},\,\mathsf{und}\,\,\mathsf{R}_{27}$ unabhängig voneinander Wasserstoff,

 $C_1-C_8-Alkyl,\ C_1-C_8-Halogenalkyl,\ C_1-C_8-Cyanoalkyl,\ C_1-C_8-Nitroalkyl,\ C_1-C_8-Aminoalkyl,\ C_1-C_5-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_2-C_6-Dialkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_3-C_7-Cycloalkyl-C_1-C_2-alkyl,\ C_2-C_8-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_2-C_8-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_2-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_2-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_2-Alkylamino-alkyl,\ C_2-C_8-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_2-alkyl,\ C_2-C_8-Alkylamino-alkyl,\ C_2-C_8-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_3-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_3-alk$

 R_4 und R_5 unahängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkylcarbonyl-alkyl, C_3 - C_6 -Alkoxycarbonylalkyl, C_1 - C_6 -Aminoalkyl, C_2 - C_6 -Dialkylaminoalkyl, C_3 - C_6 -Alkylaminoalkyl, C_1 - C_6 -Cyanoalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_4 und R_5 bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalter, kann;

 R_2 , R_6 und R_{32} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

 R_7 , R_{31} und R_{33} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxyalkyl bedeuten;

 R_8 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_1 - C_6 -Alkylthioalkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet; oder

 R_6 und R_7 oder R_2 und R_{31} oder R_{32} und R_{33} bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 3- bis 7- gliedriger Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann; oder

 R_6 und R_8 bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₉ und R₁₁ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus bildet, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann; oder

 R_9 und R_{10} bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 3- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 R_{13} , R_{14} , R_{34} und R_{35} unabängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_{13} und R_{14} oder R_{34} und R_{35} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 $\mathcal{E}_{i,j}^{(i)}$

- 17 -



(le)

worin R_1 und R_3 wie unter Formel I definiert sind, mit einer Verbindung der Formel Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 , Q_5 , Q_6 , Q_7 , Q_8 oder Q_9 , worin G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 , G_6 , G_7 , G_8 und G_9 für Hydroxy stehen und die übrigen Substituenten wie unter Formel I definiert sind, in einem inerten, organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base und einem Kopplungsagens umsetzt und anschließend in Gegenwart einer Base und einer katalytischen Menge einer Cyanidquelle isomerisiert.

Oder für die Verbindungen der Formel I, worin Q für Q₁ steht, als Ausgangsprodukte die Verbindungen der Formel II

(II),

worin R_1 , R_3 , R_4 und R_5 die unter Formel I angegebene Bedeutungen haben, einsetzt. Diese können beispielsweise hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel III

Die Verbindungen der Formel IV und IVa sind entweder bekannt oder lassen sich analog bekannter Verfahren herstellen. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IV sind beispielsweise in WO 95/00521,beschrieben.

Verbindungen der Formel I worin Q für Q₂ steht, können beispielsweise nach den in EP-A-0 415 185, EP-A-0 521 334, EP-A-0 355 599 und EP-A-0 442 077 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Verbindungen der Formel I worin Q für Q₃, Q₄, Q₆ und Q₇ steht, können beispielsweise nach den in WO 96/35644 und WO 97/02243 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Verbindungen der Formel I worin Q für Q₅ steht können z.B. analog den in WO 97/14667 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Analogverfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I worin Q für Q₇ steht, sind in WO 97/16436 beschrieben. Verbindungen der Formel I in denen Q für Q₉ steht, können analog JP 11152273 A (Priorität: 19.11.1997 JP 318614) hergestellt werden.

Die Umsetzungen zu Verbindungen der Formel I werden vorteilhafterweise in aprotischen, inerten organischen Lösungsmitteln vorgenommen. Solche Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol oder Cyclohexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan oder Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, Amide wie N,N-Dimethylformamid, Diethylformamid oder N-Methylpyrrolidinon. Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen -20°C und +120°C. Die Umsetzungen verlaufen im allgemeinen leicht exotherm und können in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Zum Abkürzen der Reaktionszeit oder auch zum Einleiten der Umsetzung kann gegebenenfalls für kurze Zeit bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches aufgewärmt werden. Die Reaktionszeiten können ebenfalls durch Zugabe einiger Tropfen Base als Reaktionskatalysator verkürzt werden. Als Basen sind insbesondere tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Chinuclidin, 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en geeignet. Als Basen können aber auch anorganische Basen wie Hydride wie Natrium- oder Calciumhydrid, Hydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Carbonate wie Natrium- und Kaliumcarbonat oder Hydrogencarbonate wie Kalium- und Natriumhydrogencarbonat verwendet werden. Die Verbindungen der Formel I können auf übliche Weise durch Einengen und/oder Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und durch Umkristallisieren oder Zerreiben des

die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Erfindungsgemäße herbizide und den Pflanzenwuchs hemmende Mittel mit einem herbizid wirksamen Gehalt an Verbindung der Formel I können durch Zugabe von Sprühtank-Adjuvantien in ihrer Wirksamkeit gesteigert werden.

Diese Adjuvantien können beispielsweise sein: nichtionische Tenside, Mischungen von nichtionischen Tensiden, Mischungen von anionischen Tensiden mit nichtionischen Tensiden, kationische Tenside, silizium-organische Tenside, Mineralölderivate mit und ohne Tenside, Pflanzenölderivate mit und ohne Tensidzusatz, alkylierte Derivate von Ölen pflanzlichen oder mineralischen Ursprungs mit und ohne Tenside, Fischöle und andere tierische Öle tierischer Natur sowie deren Alkylderivate mit und ohne Tenside, natürlich vorkommende höhere Fettsäuren, vorzugsweise mit 8 bis 28 Kohlenstoffatomen, und deren Alkylesterderivate, organische Säuren enthaltend ein aromatisches Ringsystem und einen oder mehrere Carbonsäurerester, sowie deren Alkylderivaten, ferner Suspensionen von Polymeren des Vinylacetats oder Copolymeren von Vinylacetat-Acrylsäureestern. Mischungen einzelner Adjuvantien untereinander sowie in Kombination mit organischen Lösungsmitteln können zu einer weiteren Steigerung der Wirkung führen.

Als nichtionische Tenside kommen beispielsweise Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, vorzugsweise die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, vorzugsweise 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die

und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyldi-(2-chlorethyl)-ethylammoniumbromid.

Die verwendeten Öle sind entweder von mineralischer oder natürlicher Herkunft. Die natürlichen Öle können zudemnoch von tierischem oder pflanzlichen Ursprung sein. Bei tierischen Ölen werden vor allem Derivate von Rindertalg bevorzugt, aber auch Fischöle (z.B. Sardinenöl) und deren Derivate werden verwendet. Pflanzliche Öle sind meist Saatöle verschiedener Herkunft. Als Beispiele für besonders verwendete Pflanzenöle können Kokos-, Raps- oder Sonneblumenöle sowie deren Derivate genannt werden.

In dem erfindungsgemäßen Mittel betragen die Aufwandmengen an Öladditiv in der Regel zwischen 0,01 und 2 % in Bezug auf die Spritzbrühe. Beispielsweise kann das Öladditv nach Herstellung der Spritzbrühe in der gewünschten Konzentration in den Sprühtank gegeben werden.

Im erfindungsgemäßen Mittel bevorzugte Öladditive enthalten ein Öl pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise Rapsöl oder Sonnenblumenöl, Alkylester von Ölen pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise die Methylderivate, oder Mineralöle.

Besonders bevorzugte Öladditive enthalten Alkylester von höheren Fettsäuren (C₈-C₂₂). insbesondere die Methylderivate von C₁₂-C₁₈ Fettsäuren, beispielsweise die Methylester der Laurinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Diese Ester sind bekannt als Methyllaurat (CAS-111-82-0), Methylpalmitat (CAS-112-39-0) und Methyloleat (CAS-112-62-9).

Das Ausbringen und die Wirkung der Öladditive kann durch deren Kombination mit oberflächenaktiven Substanzen wie nichtionische-, anionische oder kationische Tenside verbessert werden. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Bevorzugte oberflächenaktive Substanzen sind anionische Tenside vom Typ der Dodecylbenzylsulfonate, insbesondere die Calciumsalze davon sowie nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylate. Insbeondere bevorzugt sind ethoxylierte C₁₂-C₂₂-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 5 und 40. Beispiele für kommerziell erhältliche, bevorzugte Tenside sind die Genapol Typen (Clariant AG, Muttenz, Schweiz).

oder flüssigen Formulierungshilfsstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides. Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten.

Die Wirkstoffe der Formel I werden in der Regel auf die Pflanze oder deren Lebensraum mit Aufwandmengen von 0,001 bis 4 kg/ha, insbesondere 0,005 bis 2 kg/ha eingesetzt. Die für die erwünschte Wirkung erforderliche Dosierung kann durch Versuche ermittelt werden. Sie ist abhängig von der Art der Wirkung, dem Entwicklungsstadium der Kulturpflanze und des Unkrauts sowie von der Applikation (Ort, Zeit, Verfahren) und kann, bedingt durch diese Parameter, innerhalb weiter Bereiche variieren.

Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch herbizide und wuchshemmende Eigenschaften aus, die sie zum Einsatz in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis sowie zur nicht-selektiven Unkrautkontrolle befähigen. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind. Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um mono- als auch um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß spezielle, aus US-A-5,041,157, US-A-5,541,148, US-A-5,006,656, EP-A-0 094 349, EP-A-0 551 650, EP-A-0 268 554, EP-A-0 375 061, EP-A-0 174 562, EP-A-492 366, WO 91/7874, WO 94/987, DE-A-19612943, WO 96/29870, WO 98/13361, WO 98/39297, WO 98/27049, EP-A- 0 716 073, EP-A- 0 613 618, US-A-5,597,776 sowie EP-A-0430 004 bekannte Safener zur Mischung mit dem erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet sind. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein selektiv-herbizides Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Kulturen von Mais und Getreide, welches ein Herbizid der Formel I und einen Safener (Gegenmittel, Antidot) enthält und welches die

::

\$

worin E Stickstoff oder Methin;

R₃₈ -CCl₃, Phenyl oder durch Halogen substituiertes Phenyl; R₃₉ und R₄₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen; und R₄₁ C₁-C₄-Alkyl bedeuten; oder einer Verbindung der Formel XII

worin R_{44} und R_{45} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen und R_{46} , R_{47} und R_{48} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, oder einer Verbindung der Formel XIII

$$R_{51}$$
 N -CO-N
 R_{52}
 R_{53}
 R_{53}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{51}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}

worin A2 für eine Gruppe

 R_{50} und R_h unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio oder -COOR $_i$;

 R_c für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl oder Methoxy; R_d für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, - COOR $_j$ oder CONR $_k$ R $_m$;

 R_e für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy, oder R_d und R_e bilden zusammen eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke;

Rp für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy; Rq für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOR_j oder CONR_kR_m; , oder Rp und Rq bilden zusammen eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke;

Rr für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy; Rs für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOR_j oder CONR_kR_m; , oder Rr und Rs bilden zusammen eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke;

Rt für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy; Ru für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, -COOR_j oder CONR_kR_m; , oder Rv und Ru bilden zusammen eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke;

R₁ und Rv für Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

 R_x und R_y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, -COOR₅₄, Trifluoromethyl, Nitro oder Cyano;

 R_j , R_k und R_m unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl; oder R_k und R_m bilden zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder - $N(C_1$ - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann;

 R_n für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl;

R₅₄ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Di-C₁-C₄-alkylamino-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Halogen-C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, Halogen-C₃-C₇-cycloalkyl, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, Allylcarbonyl, C₃-C₇-Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl, das unsubstituiert oder am Phenylring gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist; oder Furoyl, Thienyl; oder C₁-C₄-Alkyl substituiert durch Phenyl, Halogenphenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogen-C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogen-C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogen-C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogen-C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogen-C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogen-C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alky

oder
$$R_{56}$$
 und R_{57} zusammen für R_{66} R_{69} R_{69} R_{69} R_{75} R_{76} R_{76} R_{76} R_{77} R_{78}

 R_{63} , R_{64} , R_{65} , R_{66} , R_{67} , R_{68} , R_{69} , R_{70} , R_{71} , R_{72} , R_{73} , R_{74} , R_{75} , R_{76} , R_{77} und R_{78} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen; oder einer Verbindung der Formel XV

$$R_{80}$$
 $N-O$
 O
 (XV)

worin R_{80} Wasserstoff oder Chlor und R_{79} Cyano oder Trifluormethyl bedeutet, oder eine Verbindung der Formel XVI

$$R_{81} \xrightarrow{N} CI \qquad (XVI)$$

worin R₈₁ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, oder der Formel XVII

worin

 $R_{82} \ Wasserstoff, \ C_1-C_4-Alkyl, \ C_1-C_4-Alkyl \ substituiert \ durch \ C_1-C_4-Alkyl-X_2- \ oder \ oder$

R₈₆ und R₈₇ zusammen eine C₄- oder C₅-Alkylengruppe bilden;

 R_{88} , R_{89} , R_{90} und R_{91} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl sind; oder R_{88} zusammen mit R_{89} oder R_{90} zusammen mit R_{91} unabhängig voneinander C_4 - oder C_5 -Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NR₁₀₀- ersetzt sein können;

 R_{92} , R_{100} und R_{93} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl sind; oder R_{92} und R_{93} zusammen C_2 - C_6 -Alkylen sind;

R₉₄ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl;

R₉₇ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₈-alkyl, wobei die Phenylringe durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, -OCH₃, C₁-C₄-Alkyl oder CH₃SO₂- substituiert sein können, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl;

R₉₈ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl ist; oder R₉₇ und R₉₈ zusammen C₄- oder C₅-Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NR₁₀₁- ersetzt sein können:

R₁₀₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

r 0 oder 1 ist; und

s 0, 1 oder 2 bedeutet, eine Verbindung der Formel XVIII

worin R_{103} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkinyl; und R_{104} , R_{105} und R_{106} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß einer der Substituenten R_{104} , R_{105} und R_{106} verschieden von Wasserstoff ist;

eine Verbindung der Formel XIX

$$(R_{107})n$$
 Z_5
 R_{108}
 Q
 (XIX)

eine Verbindung der Formel XXI

worin Z₇ Sauerstoff, Schwefel, S=O, SO₂ oder CH₂ ist, R₁₁₃ und R₁₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl, W₂ und W₃ unabhängig voneinander CH2COOR₁₁₅ oder COOR₀₁₁₅ oder zusammen eine Gruppe der Formel -(CH₂)C(O)-O-C(O)-(CH₂)- sind, und R₁₁₅ und R₀₁₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, ein Metall- oder ein Ammonium- Kation ist;

worin R_{119} und R_{120} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl sind, R_{121} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Alkinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, ein Metalkation oder ein Ammoniumkation, Z_8 N, CH, C-F oder C-Cl und W4 eine Gruppe der Formel

i- C₁-C₄-Aminoalkylsulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxysulfonyl ist, R₁₃₃ die Bedeutung von R₁₂₉ hat und zusätzlich OH, NH₂, Halogen, Di- C₁-C₄-Aminoalkyl, Pyrrolidin1-yl, Piperidin-1-yl, Morpholin-1-yl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Naphtoxy, Phenylamino, Benzoyloxy oder Phenylsulfonyloxy ist; oder eine Verbindung der Formel XXV

$$R_{136}$$
 O R_{134} R_{135} O O R_{134}

worin R_{134} Wasserstoff, C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkinyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl, R_{135} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy und R_{136} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy ist, mit der Maßgabe, daß R_{135} und R_{136} nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, enthält.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße selektiv-herbizide Mittel als herbizidantagonistisch wirksame Menge entweder eine Verbindung der Formel X

$$\begin{array}{c}
X_6 \\
N \\
O - CH_2 \\
O - R_{37}
\end{array}$$
(X),

worin R_{37} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder durch C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_3 - C_6 -Alkenyloxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl; und X_6 Wasserstoff oder Chlor bedeutet; oder eine Verbindung der Formel XI

- 39 -

und der Formel XIa

Verb. Nr. X₆

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formeln X, XI und XII sind auch in den Tabellen 9, 10 und 11 aufgelistet.

Tabelle 9: Verbindungen der Formel X:

$$X_6$$
 $O-CH_2$
 $O-R_{37}$
 (X)

9.01	CI	-CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ -n
9.02	CI	-CH(CH ₃)-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
9.03	CI	н
9.04	CI	C ₄ H ₉ -n

R₃₇

Bevorzugte Verbindungen der Formel XI sind in der folgenden Tabelle 10 aufgelistet.

Verb. Nr.	R ₄₆	R ₄₇	R ₄₈	R ₄₄	R ₄₅
11.01	CH₃	CH₃	CH ₃	2-CI	4-CI
11.02	CH ₃	C ₂ H ₅	CH₃	2-CI	4-CI
11.03	CH ₃	C₂H₅	C ₂ H ₅	2-CI	4-CI

Bevorzugte Verbindungen der Formel XIII sind in der folgenden Tabelle 12 als Verbindungen der Formel XIIIa aufgelistet:

Tabelle 12: Verbindungen der Formel XIIIa:

	2		H	R 51
Verb. Nr.	A ₂		R ₅₁	
12.001	OCH ₃		н	
12.002	CH ₃ CH ₃	,	н	
12.003			СН₃	
12.004	OCH ₃		CH₃	

14.02

13.007 -- -- CH₃
CH₃
CH₃

Bevorzugte Verbindungen der Formel XV sind in der folgenden Tabelle 14 aufgelistet:

Tabelle 14: Verbindungen der Formel XV:

CI

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVI sind in der folgenden Tabelle 15 aufgelistet:

CF₃

Verb. Nr.	R ₈₂	Z_4	V	r
16.006	Н	C=CH CH ³	CH₂	1
16.007	Н	C=CH COOCH ³	S	1
16.008	Н	C=CH C CH2	S	1
16.009	Н	C=CH C*CH	NCH₃	1
16.010	н	C=CH COOCH3	NCH₃	1
16.011	Н	C=CH CH3	NCH₃	1
16.012	Н	C=CH CH3 CH3	0	1
16.013	н	C=CH CH ³	S	1

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVII sind in der folgenden Tabelle 17 als Verbindungen der Formel XVIIb aufgelistet:

Tabelle 17: Verbindungen der Formel XVIIb

Verb. Nr.	U	V	r	W ₁	Z_4	R ₈₂
18.001	0	C=O	1	C=CH O_CH ₂	CH₂	Н
18.002	0	C=O	1	C=CH COOCH3	CH₂	Н
18.003	CH₂	C=O	1	OCOOCH ³ C=CHI CH ³	CH₂	н
18.004	CH₂	C=O	1	C=CH COCCH3	CH₂	Н
18.005	CH₂	CH₂	1	C=CH COOCH3	C=O	Н
18.006	CH ₂	CH₂	1	C=CH CH3 CH3	C=O	Н
18.007	NCH ₃	C=O	1	C=CH COCCH3	CH ₂	Н

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVII sind in der folgenden Tabelle 19 als Verbindungen der Formel XVIId aufgelistet:

Tabelle 19: Verbindungen der Formel XVIId

Verb. Nr.
$$R_{82}$$
 W_1
19.001 6-Cl $C=CH_2$ CH_3
19.002 6-Cl $C=CH_3$ CH_3
19.003 $C=CH_2$ CH_3 $C=CH_3$ $C=$



Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, welches darin besteht, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche gleichzeitig oder getrennt mit einer herbizid wirksamen Menge des Herbizids der Formel I und einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge des Safeners der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII behandelt.

Als Kulturpflanzen, welche durch die Safener der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII gegen die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizide geschützt werden können, kommen insbesondere Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis, ganz besonders in Mais und Getreide in Betracht. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um monokotyle wie um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel die monokotylen Unkräuter Avena, Agrostis, Phalaris, Lolium, Bromus, Alopecurus, Setaria, Digitaria Brachiaria, Echinochloa, Panicum, Sorghum hal./bic., Rottboellia, Cyperus, Brachiaria, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, und Stellaria und die dikotylen Unkräuter Sinapis, Chenopodium, Galium, Viola, Veronica, Matricaria, Papaver, Solanum Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Ipomoea und Chrysanthemum.

Als Anbauflächen gelten die bereits mit den Kulturpflanzen bewachsenen oder mit dem Saatgut dieser Kulturpflanzen beschickten Bodenareale wie auch die zur Bebauung mit diesen Kulturpflanzen bestimmten Böden.

Ein Safener der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Er kann aber auch für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanzen oder des Saatgutes mit dem Safener kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation des Herbizids erfolgen. Die Behandlung der Pflanze kann man jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von Herbizid und Safener (z.B. als Tankmischung)

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formeln X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides. Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Für die Verwendung von Safenern der X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Herbiziden der Formell kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

- a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff der Formeln X, XI, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII durch Schütteln in einem Gefäß bis zur gleichmäßigen Verteilung auf der Samenoberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 1 bis 500 g Wirkstoff der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII (4 g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.
- b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat des Wirkstoffs der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII nach der Methode a) (Naßbeizung).



c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 100-1000 ppm Wirkstoff der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäß die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 1 bis 1000 g Antidot, vorzugsweise 5 bis 250 g Antidot, pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

ii) Applikation als Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Antidot und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 10:1 und 1:100) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,005 bis 5,0 kg pro Hektar beträgt. Solche Tankmischungen werden vor oder nach der Aussaat appliziert.

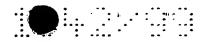
iii) Applikation in der Saatfurche

Der Wirkstoff der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII wird als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saatfurche eingebracht. Nach dem Decken der Saatfurche wird in üblicher Weise das Herbizid im Vorauflaufverfahren appliziert.

iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Der Wirkstoff der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII wird in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Erfindungsgemäße herbizide und den Pflanzenwuchs hemmende Mittel mit einem herbizid wirksamen Gehalt an Verbindung der Formel I sowie einem herbizid-antagonistisch wirksamen Menge an Verbindung der Formeln X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII können durch Zugabe von Sprühtank-Adjuvantien in ihrer Wirksamkeit gesteigert werden. Diese Adjuvantien können beispielsweise sein: nichtionische Tenside, Mischungen von nichtionischen Tensiden, Mischungen von anionischen Tensiden mit nichtionischen



vornehmen. Die zu applizierende Aufwandmenge Safener zu Herbizid richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung mit einer Kombination von Safener und Herbizid oder durch getrennte Applikation von Safener und Herbizid erfolgt, liegt in der Regel ein Verhältnis von Herbizid zu Safener von 100:1 bis 1:10, bevorzugt 20:1 bis 1:1, vor. In der Regel werden bei der Feldbehandlung 0,001 bis 1,0 kg Safener/ha, vorzugsweise 0,001 bis 0,25 kg Safener/ha, appliziert.

Die Aufwandmengen an Herbizid liegt in der Regel zwischen 0,001 bis 2 kg/ha, vorzugsweise jedoch zwischen 0,005 bis 0,5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet.

Bei der Samenbeizung werden im allgemeinen 0,001 bis 10 g Safener/kg Samen, vorzugsweise 0,05 bis 2 g Safener/kg Samen, appliziert. Wird der Safener in flüssiger Form kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmäßigerweise Safenerlösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 ppm, enthalten.

Zur Applikation werden die Safener der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII oder Kombinationen von diesen Safenern mit den Herbiziden der Formel I zweckmäßigerweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln zu Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln.

Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit flüssigen oder festen Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.



Bevorzugte Verbindungen der Formel XVIII sind in der folgenden Tabelle 20 aufgelistet:

Tabelle 20: Verbindungen der Formel XVIII

Verb. Nr.	R ₁₀₃	R ₁₀₄ R ₁₀₅		R ₁₀₆
20.01	CH ₃	Н	Cyclopropyl	Н
20.02	CH₃	C₂H₅	Cyclopropyl	H,
20.03	СН₃	Cyclopropyl	C ₂ H ₅	Н
20.04	CH₃	CH ₃	Н	Н
20.05	CH₃	CH₃	Cyclopropyl	Н
20.06	CH₃	OCH₃	OCH₃	н
20.07	CH₃	CH₃	OCH₃	Н
20.08	CH₃	OCH₃	CH₃	Н
20.09	CH₃	CH₃	CH₃	Н
20.10	C₂H₅	CH₃	CH₃	Н
20.11	C₂H₅	OCH ₃	OCH₃	Н
20.12	Н	OCH ₃	OCH₃	Н
20.13	Н	CH₃	CH₃	Н
20.14	C₂H₅	Н	Н	CH₃
20.15	н	Н	Н	CH₃
20.16	CH₃	Н	Н	CH₃
20.17	CH ₃	CH ₃	н	CH₃

Verb. Nr.	U O	R ₈₂ H	Z₄ ∠CH
17.002	O	П	C=CH OCH ₂
17.003	0	5-Cl	C=CH COOCH3
17.004	CH ₂	Н	C=CH COOCH3
17.005	CH₂	Н	C=CH_CH2 COO-CH2 ()
17.006	CH₂	Н	C=CH COOC'H?
17.007	NH	5-Cl	C=CH
17.008	NH	5-CI	C=CH COOCH3
17.009	NH	Н	C=CH COOCH3
17.010	NH	Н	C=CH CH3
17.011	NCH₃	Н	o_cooch³ c=ch_ch² ch³
17.012	NCH₃	Н	C=CH COOCH3

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVII sind in der folgenden Tabelle 18 als Verbindungen der Formel XVIIc aufgelistet:

Tabelle 18: Verbindungen der Formel XVIIc

$$R_{82} = V V_{1} V_{1}$$
 (XVIIc)



Tabelle 15: Verbindungen der Formel XVI:

$$R_{g_1} \longrightarrow N \longrightarrow CI$$

$$N \longrightarrow CI$$

$$CI$$

$$CI$$

R₈₁ Verb. Nr. Н 15.01 CH₃ 15.02

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVII sind in der folgenden Tabelle 16 als Verbindungen der Formel XVIIa aufgelistet:

Tabelle 16: Verbindungen der Formel XVIIa

$$R_{82}$$
 $(V)_{r}$ $(XVIIa)$

Z4

Verb. Nr.	R ₈₂	Z ₄	V	r
16.001	Н	$C = \begin{matrix} Z_4 \\ C & C \\ C & H \end{matrix}$	0	1
16.002	Н	C=CH COOCH3	0	1
16.003	Н	C=CH C CH	0	1
16.004	Н	C=CHCOOCH(CH_3)(CH_3)_CH_3	0	1
16.005	Н	C=CH COOCH3	CH₂	1



Bevorzugte Verbindungen der Formel XIV sind in der folgenden Tabelle 13 aufgelistet:

Tabelle 13: Verbindungen der Formel XIV:

$$R_{56}$$
 N
 $CHCl_2$ (XIV)

Verb. Nr.	R ₅₆	R ₅₇	R ₅₆ +R ₅₇
13.001	CH₂=CHCH₂	CH ₂ =CHCH ₂	•
13.002	·		H₃C CH₃
			CH ₃
13.003		••	сн, сн,
13.004	-	-	
13.005			CH ₃ CH ₃
			0
13.006			CH ₃
			•



Tabelle 10: Verbindungen der Formel XI:

Verb. Nr.	R ₄₁	R ₃₈	R ₃₉	R ₄₀	E
10.01	CH₃	Phenyl	2-CI	Н	СН
10.02	CH₃	Phenyl	2-CI	4-Cl	СН
10.03	CH₃	Phenyl	2-F	Н	СН
10.04	CH ₃	2-Chlorphenyl	2-F	Н	СН
10.05	C ₂ H ₅	CCl₃	2-Cl	4-CI	Ν
10.06	CH₃	Phenyl	2-CI	4-CF ₃	Ν
10.07	CH₃	Phenyl	2-CI	4-CF ₃	Ν

Bevorzugte Verbindungen der Formel XII sind in der folgenden Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Verbindungen der Formel XII:

worin

E Stickstoff oder Methin; R₃₈ -CCl₃, Phenyl oder durch Halogen substituiertes Phenyl; R₃₉ und R₄₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen; und R₄₁ C₁-C₄-Alkyl bedeuten; oder eine Verbindung der Formel XII

$$R_{47}O_2C$$
 R_{46}
 R_{45}
 R_{44}
 R_{44}
 R_{44}
 R_{44}
 R_{44}
 R_{45}

worin R44 und R45 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen und R46, R47 und R48 unabhängig voneinander C1-C4-Alkyl bedeuten.

Die oben genannten Bevorzugungen der Verbindungen der Formel I gelten auch bei Mischungen der Verbindungen der Formel I mit den Safenern der Formeln X bis XVIII. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten einen Safener ausgewählt aus der Gruppe der Formel Xa

$$(Xa),$$

$$O\text{-}CH_{2}\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH(CH_{3})C_{5}\text{-}H_{11}\text{-}n$$

der Formel Xb

bedeutet,worin R₁₂₂ und R₁₂₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R₁₂₄ und R₁₂₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten; eine Verbindung der Formel XXIII

worin R₁₂₆ Wasserstoff, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylthiocarbonyl, -NH-R₁₂₈, -C(O)NH-R₀₁₂₈, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

 R_{127} Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Thioalkyl, und

R₁₂₈ und R₀₁₂₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₃-C₄-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

Formyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylsufonyl bedeuten; eine Verbindung der Formel XXIV

$$R_{132}$$
 R_{131}
 R_{130}
 R_{132}
 R_{133}
 R_{129}
 R_{129}
 R_{129}

worin R_{129} und R_{130} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Mono- C_1 - C_8 - oder Di-C1-C8-Alkylamino, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Thioalkyl, Phenyl oder Heteroaryl sind, R_{131} die Bedeutung von R_{129} hat und zusätzlich OH, NH_2 , Halogen, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl ist, R_{132} die Bedeutung von R_{129} hat und zusätzlich Cyano, Nitro, Carboxyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 - Alkylsulfonyl, SO_2 -OH,

worin Z₅ N oder CH, n für den Fall, daß Z₅ gleich N ist, 0, 1, 2 oder 3 und für den Fall, daß Z₅ CH ist, 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, R₁₀₇ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl oder Phenoxy oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenoxy,

 R_{108} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, R_{109} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkyl oder C_1 - C_4 -Alkinyloxy- C_1 - C_4 -alkyl ist; eine Verbindung der Formel XX

$$\mathbf{z}_{\mathbf{o}}$$
 $\mathbf{z}_{\mathbf{o}}$ $\mathbf{z}_{\mathbf{o}}$ $\mathbf{z}_{\mathbf{o}}$

worin Z₆O oder N-R₁₁₀ und R₁₁₀ eine Gruppe der Formel

ist, worin R₁₁₁ und R₁₁₂ unabhängig voneinander Cyano, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, Aryl, Phenyl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;



 R_{83} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy;

R₈₄ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl ist;

U, V, W₁ und Z₄ unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, C(R₉₂)R₉₃, Carbonyl, NR₉₄,

eine Gruppe $C = A_1$ oder C = C R_{102} bedeuten, worin R_{102} R_{95} R_{96}

C₂-C₄-Alkenyl oder C₂-C₄-Alkinyl bedeutet; mit den Maßgaben, daß

a) mindestens eines der Ringglieder U, V, W₁ oder Z₄ Carbonyl ist, und ein zu diesem bzw.

diesen Ringgliedern benachbartes Ringglied die Gruppe

$$C = C$$
 R_{102}
 R_{96}
bedeutet, wobei diese Gruppe nur einmal vorkommt; und

b) zwei benachbarte Ringglieder U und V, V und W_1 und W_1 und Z_4 nicht gleichzeitig Sauerstoff bedeuten können;

 R_{95} und R_{96} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl bedeuten; oder R_{95} und R_{96} zusammen eine C_2 - C_6 -Alkylengruppe bilden;

A₁ R₉₉-Y₁- oder -NR₉₇R₉₈;

X₂ Sauerstoff oder -S(O)_s;

Y₁ Sauerstoff oder Schwefel;

 R_{99} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyloxy- C_1 - C_8 -alkyl oder Phenyl- C_1 - C_8 -alkyl, wobei der Phenylring durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methyl- $S(O)_s$ - substituiert sein kann, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Halogenalkenyl, Phenyl- C_3 - C_6 -alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, Phenyl- C_3 - C_6 -alkinyl, Oxetanyl, Furyl oder Tetrahydrofuryl;

R₈₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₈₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkylcarbonyl;

R₈₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist; oder

C₁-C₄-alkylphenyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxyphenyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkoxycarbonyl, C₃-C₈-Alkenyloxycarbonyl, C₃-C₈-Alkinyloxycarbonyl, C₁-C₈-Alkinylthiocarbonyl, C₁-C₈-Alkinylthiocarbonyl, Carbamoyl, Mono-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl; oder Phenylaminocarbonyl, das unsubstituiert oder am Phenyl gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy oder einfach durch Cyano oder Nitro substituiert ist, oder Dioxolan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder Dioxan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Cyano, Nitro, Carboxyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkoxycarbonyl substituiert ist, bedeutet; oder einer Verbindung der Formel XIV

(XIV), worin R₅₆ und R₅₇ unabhängig voneinander für C₁-

C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkenyl; oder R₅₆ und R₅₇ zusammen für

unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; oder R₅₆ und R₅₇ zusammen

$$\begin{array}{c|c} R_{62} \\ \hline \text{für} & O \\ \hline R_{60} & R_{61} \\ \end{array}$$

 R_{60} und R_{61} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, oder R_{60} und R_{61} zusammen -(CH_2)₅-;

R₆₂ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder

R₅₁ und R₅₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₆-

Alkenyl,
$$C_3$$
- C_6 -Alkinyl, ,oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy oder

zusammen eine C₄-C₆-Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, Schwefel, SO, SO₂, NH oder - N(C₁-C₄-Alkyl)- unterbrochen sein kann,

R₅₃ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

 R_{49} für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Trifluoromethyl, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOR_i, -CONR_kR_m, -COR_n, -SO₂NR_kR_m oder -OSO₂- C_1 - C_4 -Alkyl;

R_g für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, -COOR_j, -CONR_kR_m, -COR_n, -SO₂NR_kR_m, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, oder C₁-C₆alkoxy substituiert durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, C₃-C₆-Alkenyloxy, oder C₃-C₆-Alkenyloxy substituiert durch Halogen, oder C₃-C₆-Alkinyloxy, oder R₄₉ und R₅₀ zusammen bilden eine C₃-C₄-Alkylenbrücke, die durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C₃-C₄-Alkenylenbrücke, die durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C₄-Alkadienylenbrücke, die durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann;

Nutzpflanzen, nicht aber die Unkräuter vor der phytotoxischen Wirkung des Herbizides bewahrt, sowie die Verwendung dieses Mittels zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Erfindungsgemäß wird somit ein selektiv-herbizides Mittel vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I

$$Q \longrightarrow CH_3$$

(l),

worin R_1 , R_3 und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit der Maßgabe, daß Q verschieden von Q_1 ist; und

b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge entweder eine Verbindung der Formel X

$$V_{N}$$
 $O-CH_{2}$
 $O-Rxx$

(X),

worin

 R_{xx} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder durch C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_3 - C_6 -Alkenyloxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl; und X_7 Wasserstoff oder Chlor bedeutet; oder einer Verbindung der Formel XI



Die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen in Bezug auf das gesamte Additiv beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 30 Gew.%.

Beispiele für Öladditive, die aus Mischungen von Ölen bzw. Mineralölen oder deren Derivaten mit Tensiden bestehen, sind Edenor ME SU®, Emery 2231® (Henkel Tochtergesellschaft Cognis GMBH, DE), Turbocharge® (Zeneca Agro, Stoney Creek, Ontario, CA) oder, besonders bevorzugt, Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Ferner kann die Zugabe eines organischen Lösungsmittels zu dem Öladditiv/Tensidgemisch eine weitere Steigerung der Wirkung bewirken. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Solvesso® (ESSO) oder Aromatic Solvent® (Exxon Corporation) Typen.

Die Konzentration derartiger Lösungsmittel kann von 10 bis 80 Gew.% des Gesamtgewichtes betragen.

Derartige Öladditive, die beispielsweise auch in US-A-4,834,908 beschrieben sind, sind für das erfindungsgemäße Mittel besonders bevorzugt. Ein ganz besonders bevorzugtes Öladditiv ist unter dem Namen MERGE® bekannt, kann von der BASF Corporation bezogen werden und ist beispielsweise in US-A-4,834,908 in col. 5, als Example COC-1 im wesentlichen beschrieben. Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Öladditiv ist SCORE® (Novartis Crop Protection Canada.)

In der Formulier- und Adjuvanttechnik gebräuchliche Tenside, Öle, insbesondere Pflanzenöle, Derivate davon wie alkylierte Fettsäuren und Mischungen davon, z.B. mit vorzugsweise anionischen Tensiden wie alkylierten Phosphorsäuren, Alkylsulfate und Alkylarylsulfonaten sowie höheren Fettsäuren, die auch in den erfindungsgemäßen Mitteln und Sprühtanklösungen davon verwendet werden können, sind u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1998, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1990, M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-IV, Chemical Publishing Co., New York, 1981-89, G. Kapusta, "A Compendium of Herbicide Adjuvants", Southern Illinois Univ., 1998, L. Thomson Harvey, "A Guide to Agricultural Spray Adjuvants Used in the United States", Thomson Pubns., 1992 beschrieben.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Herbizid, 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen



genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten.

Als weitere Beispiele nichtionischer Tenside seien auch Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen-Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei anionischen Tensiden werden vor allem Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, alkylierte Phosphorsäuren bevorzugt sowie deren ethoxylierte Derivate. Die Alkylreste enthalten üblicherweise 8 bis 24 Kohlenstoffatome.

Bevorzugte nicht-ionische Tenside sind unter den folgenden Handelsnamen bekannt:

Polyoxyethylen Cocoalkylamin (z.B. AMIET® 105 (Kao Co.)), Polyoxyethylen Oleylamin (z.B. AMIET® 415 (Kao Co.)), Nonylphenolpolyethoxyethanole, Polyoxyethylen Stearylamin (z.B. AMIET® 320 (Kao Co.)), N-polyethoxyethylamines (z.B. GENAMIN® (Hoechst AG)), N,N,N',N'-Tetra(Polyethoxypolypropoxyethyl)ethylen-diamine (z.B. TERRONIL® und TETRONIC® (BASF Wyandotte Corp.)), BRIJ® (Atlas Chemicals), ETHYLAN® CD und ETHYLAN® D (Diamond Shamrock), GENAPOL® C, GENAPOL® O, GENAPOL® S und GENAPOL® X080 (Hoechst AG), EMULGEN® 104P, EMULGEN® 109P und EMULGEN® 408 (Kao Co.); DISTY® 125 (Geronazzo), SOPROPHOR® CY 18 (Rhone Poulenc S.A.); NONISOL® (Ciba-Geigy), MRYJ® (ICI); TWEEN® (ICI); EMULSOGEN® (Hoechst AG); AMIDOX® (Stephan Chemical Co.), ETHOMID® (Armak Co.); PLURONIC® (BASF Wyandotte Corp.), SOPROPHOR® 461P (Rhône Poulenc S.A.), SOPROPHOR® 496/P (Rhone Poulenc S.A.), ANTAROX FM-63 (Rhone Poulenc S.A.), SLYGARD 309 (Dow Corning), SILWET 408, SILWET L-7607N (Osi-Specialities).

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten

festen Rückstandes in Lösungsmitteln, in denen sie sich nicht gut lösen, wie Ether, aromatischen Kohlenwasserstoffe oder chlorierten Kohlenwasserstoffe, gereinigt werden.

Für die erfindungsgemäße Verwendung der Verbindungen der Formel I oder diese enthaltende Mittel kommen alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung, sowie verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die kontrollierte Wirkstoffabgabe. Dazu wird der Wirkstoff in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Die Verbindungen der Formel I können in unveränderter Form, d.h. wie sie in der Synthese anfallen, als Herbizide eingesetzt werden. Vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln z.B. zu emulgierbaren Konzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln. Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I bzw. mindestens einen Wirkstoff der Formel I und in der Regel einen oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch

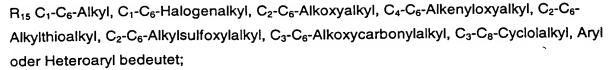
(111)

worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R₁ und R₃ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, in einem inerten, organischen Lösungsmittel gegebenfalls in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel IV oder IVa

worin R₄ und R₅ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, umsetzt. Weitere Herstellungsverfahren zu Verbindungen der Formel II sind beispielsweise auch in WO 92/16510 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel III sind entweder bekannt oder lassen sich analog bekannter Verfahren herstellen. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III sowie deren Umsetzung mit Hydrazinen sind beispielsweise in WO 97/02243 beschrieben. Verbindungen der Formel III, worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R₁ und R₃ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, lassen sich analog dem Fachmann bekannten Methoden herstellen. Beispielsweise können Verbindungen der Formel III, worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl ,Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R₁ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl bedeuten nach dem Verfahren der Kreuzkopplung nach Stille (J.K. Stille, Angew. Chem. 1986, 98, 504-519), Sonogashira (K. Sonogashira et al., Tetrahedron Lett. 1975, 4467-4470), Suzuki (N. Miyaura, A. Suzuki, Chem. Rev. 1995, 95, 2457-2483) oder Heck (R.F. Heck, Org. React. 1982, 27, 345-390) und gegebenenfalls anschließender Hydrierung hergestellt werden. Das folgende Reaktionsschema illustriert dieses Vorgehen:





R₁₆ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₃-C₈-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet;

R₁₇ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkoxalkyl bedeutet; oder

R₁₇ und R₁₈ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 3- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann,

R₁₉ und R₃₆ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl bedeuten; oder R₁₈ und R₁₉ oder R₁₈ und R₃₆ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkoxy-alkyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryloxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_3 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten;

R₂₄, R₂₅ und R₂₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Alkoxy-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Heteroaryl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylamino oder C₂-C₆-Dialkylamino bedeuten; und

 $R_{27}\ C_1-C_8-Alkyl,\ C_1-C_8-Halogenalkyl,\ C_3-C_7-Cycloalkyl-C_1-C_2-alkyl,\ C_2-C_8-Alkoxy-alkyl,\ Phenyl-C_1-C_2-alkyl,\ Heteroaryl-C_1-C_2-alkyl,\ Phenoxy-C_1-C_2-alkyl,\ Heteroaryloxy-C_1-C_2-alkyl,\ C_2-C_5-Alkenyl,\ C_2-C_5-Halogenalkenyl,\ C_3-C_8-Cycloalkyl,\ Phenyl,\ Heteroaryl,\ C_1-C_6-Alkoxy,\ C_1-C_3-Alkylamino,\ C_2-C_6-Dialkylamino,\ oder\ C_1-C_8-Alkylcarbonyl\ bedeuten.$

Die Verbindungen der Formel I können über an sich bekannte, z.B. in WO 96/21652 beschriebene Verfahren hergestellt werden, indem man z.B. eine Verbindung der Formel le

C2-alkyl, C1-C2-Alkylcarbonyl-N-C1-C3-alkyl-C1-C2-aminoalkyl, C3-C6-Trialkylsilyl-C1-C3-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C2-C5-Alkenyl, C2-C5-Halogenalkenyl, C3-C8-Cycloalkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten; R₂₄, R₂₅ und R₂₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Cyanoalkyl, C₁- C₈-Nitroalkyl, C₁- C₈-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₆-Dialkylamino-C₁-C₂-alkyl, C₃-C₇.Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Alkoxy-alkyl, C₄- C₈-Alkenyloxyalkyl, C4-C8-Alkinyloxy-alkyl, C2-C8-Alkylthio-alkyl, C1-C2-Alkysulfoxyl-C1-C2-alkyl, C1-C2-Alkylsulfonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₂alkyl, C1-C5-Alkoxycarbonyl-C1-C2-alkyl, C1-C5-Amino-carbonyl-C1-C2-alkyl, C2-C8-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂- $Alkylcarbonyl-N-C_1-C_3-alkyl-C_1-C_2-aminoalkyl,\ C_3-C_6-Trialkylsilyl-C_1-C_3-alkyl,\ Phenyl-C_1-C_2-aminoalkyl,\ Phenyl-C_1-C_2-aminoalk$ alkyl, Heteroaryl-C1-C2-alkyl, Phenoxy-C1-C2-alkyl, Heteroaryloxy-C1-C2-alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, Heteroaryl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylamino, C₂-C₆-Dialkylamino sowie Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C1-C3-Alkoxy, C1-C3-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiert sein können, bedeuten; und

R₂₇ C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁- C₈-Cyanoalkyl, C₁- C₈-Nitroalkyl, C₁- C₈-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₆-Dialkylamino-C₁-C₂-alkyl, C₃-C₇.Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Alkoxy-alkyl, C₄- C₈-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₈-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₈-Alkylthio-alkyl, C₁-C₂-Alkysulfoxyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Heteroaryl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₃-Alkylamino, C₂-C₆-Dialkylamino sowie Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiert sein können, bedeutet.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_3 unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_2 -Alkylcarbonyl bedeuten;

 C_8 -Trialkylsilylalkyl, C_4 - C_6 -Alkylaminocarbonyl, C_3 - C_6 -Dialkylaminocarbonyl, C_4 - C_8 -Alkylaminocarbonyloxyalkyl, C_4 - C_8 -Dialkylaminocarbonyloxalkyl, C_4 - C_8 -Alkoxycarbonylaminoalkyl, C_4 - C_8 -N-Alkoxycarbonyl-N-alkylamino-alkyl,

C₃-C₈-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten, oder

 R_4 und R_5 gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus bilden.

Ferner sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin

 R_2 , R_6 und R_{32} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl,

C3-C8-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

R₇, R₃₁ und R₃₃ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxyalkyl;

 R_8 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxyalkyl, C_1 - C_6 -Alkylthioalkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfinylalkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_6 und R_7 oder R_2 und R_{31} oder R_{32} und R_{33} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5-bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann, oder

 R_6 und R_8 bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5-bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylcarbonyl-alkyl,

C₃-C₈-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_9 und R_{11} oder R_9 und R_{10} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann, oder

R₉ und R₁₀ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 3- bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

R₁₃, R₁₄, R₃₄ und R₃₅ unabängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₄-C₆-Alkenyloxyalkyl, C₄-C₆-Alkinyloxyalkyl, C₂-C₆-Alkylthioalkyl, C₂-C₆-

Wenn G₁ bis G9 verschieden von Wasserstoff ist und der von R4 und R5 zusammen gebildete Cyclus unsymetrisch substituiert, aneliert oder spiroverknüpft ist, kann beispielsweise die Verbindung der Formel I als Isomer der Formel Id

vorliegen.

Die Erfindung umfaßt ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I vorzugsweise mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können. Geeignete Salzbildner sind beispielsweise in WO 98/41089 beschrieben.

Die Erfindung umfaßt ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können.



n-Propylmethylamino, Di-butylamino und Di-Isopropylamino. Alkoxyalkylgruppen haben vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Alkoxyalkyl bedeutet beispielsweise Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl oder iso-Propoxyethyl. Alkylthioalkyl bedeutet beispielsweise Methylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthiomethyl, Ethylthioethyl, n-Propylthiomethyl, n-Propylthiomethyl, iso-Propylthiomethyl, iso-Propylthioethyl, Butylthioethyl oder Butylthiobutyl. Phenyl, kann substituiert vorliegen. Die Substituenten können dann in ortho-, meta- und/oder para-Stellung stehen. Bevorzugte Substituentenstellungen sind die ortho- und para-Positionen zur Ringverknüpfungsstelle.

Aryl steht beispielsweise für Phenyl oder Naphtyl. Diese Gruppen können auch substituiert sein. Phenyl, auch als Teil eines Substitenten wie Phenylalkyl, kann beispielsweise- wenn in den Definitionen nicht anders angegeben, durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfoxy, C₁-C₄-Alkylsulfoxy, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino oder C₁-C₄-Alkylcarbonylamino substituiert sein.

Heteroarylgruppen sind üblicherweise aromatische Heterocyclen, die vorzugsweise 1 bis 3 Heteroatome wie Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalten. Beispiele für geeignete Heterocyclen und Heteroaromaten sind: Pyrrolidin, Piperidin, Pyran, Dioxan, Azetidin, Oxetan, Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Thiazol, Thiadiazol, Imidazol, Oxazol, Isoxazol sowie Pyrazin, Furan, Morpholin, Piperazin, Pyrazol, Benzoxazol, Benzthiazol, Chinoxalin und Chinolin. Diese Heterocyclen und Heteroaromaten können weiter substituiert sein, beispielsweise mit Halogen, Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Thioalkyl, Alkylamino oder Phenyl.

Unter den 3- bis 7- gliedrige Cyclen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ringsysteme zu verstehen, die neben Kohlenstoffatomen ein oder mehrere Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel enthalten können. Sie können gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt enthalten solche Ringsysteme 5 bis 7 Ringatome.

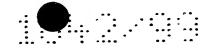
3- bis 7- gliedrige Cyclen einschließlich die Cycloalkyle wie z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl können auch substituiert sein. Geeignete Substituenten sind Halogen, Hydroxy, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Keto, C₂-C₄-Alkenyloxyimino, C₁-C₄-Alkoxyalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, oder eine der folgenden 3 Gruppen



C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiert sein können, bedeuten;

R₂₇ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁- C₁₀-Cyanoalkyl, C₁- C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl- C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-(C₂-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₅-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, oder Heteroaryl, oder Heteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl oder Heteroarylamino, Diheteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, oder Phenylamino, durch C1-C3-Alkyl, C1-C3-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl bedeutet.

Die in den Substituentendefinitionen vorkommenden Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und stehen beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl sowie die Isomeren Pentyle, Hexyle, Heptyle, Octyle, Nonyle und Decyle. Halogenalkyl ist beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, Pentafluorethyl, 1.1-Difluor-2,2,2-trichlorethyl, 2,2,3,3-Tetrafluorethyl und 2,2,2-Trichlorethyl; vorzugsweise Trichlormethyl, Difluorchlormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Dichlorfluormethyl. Alkoxyalkyl ist beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxyethyl, i-Propoxyethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxyn-butyl, sek.-Butoxymethyl und tert.-Butoxy-i-propyl, vorzugsweise Methoxymethyl und Ethoxymethyl. Alkoxy-, Alkenyl-,



 R_{13} und R_{14} oder R_{34} und R_{35} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann,

 $R_{15}\ C_{1}-C_{10}-Alkyl,\ C_{1}-C_{10}-Halogenalkyl,\ C_{2}-C_{10}-Alkoxyalkyl,\ C_{3}-C_{10}-Alkenyloxyalkyl,\ C_{3}-C_{10}-Alkylsulfonylalkyl,\ C_{2}-C_{10}-Alkylsulfonylalkyl,\ C_{2}-C_{10}-Alkylsulfonylalkyl,\ C_{2}-C_{10}-Alkylsulfonylalkyl,\ C_{2}-C_{10}-Alkylsulfonylalkyl,\ C_{2}-C_{10}-Alkylsulfonylalkyl,\ C_{3}-C_{10}-Alkylsulfonylalkyl,\ C_{2}-C_{10}-Alkylsulfonylalkyl,\ C_{1}-C_{10}-Aminoalkyl,\ C_{3}-C_{10}-Dialkylaminoalkyl,\ C_{1}-C_{10}-Cyanoalkyl,\ C_{4}-C_{10}-Cycloalkylalkyl,\ C_{1}-C_{10}-Phenoxylalkyl,\ C_{1}-C_{10}-Heteroaryloxyalkyl,\ C_{1}-C_{10}-Nitroalkyl,\ C_{3}-C_{10}-Cycloalkyl,\ Aryl oder Heteroaryl bedeutet;$

 R_{16} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkylthiolkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

 R_{17} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylcarbonyl-alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₁₀-Alkoxyalkyl bedeutet; oder

 R_{17} und R_{18} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind einen 3- bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

Y Sauerstoff, Schwefel, C-R₁₉ oder N-R₃₆ bedeutet,

R₁₉ und R₃₆ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₁₈ und R₁₉ oder R₁₈ und R₃₆ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 , G_6 , G_7 , G_8 und G_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, $-C(X_1)-R_{20}$, $-C(X_2)-X_3-R_{21}$, $-C(X_4)-N(R_{22})-R_{23}$, $-SO_2-R_{24}$, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation, $-P(X_5)(R_{25})-R_{26}$ oder $-CH_2-X_6-R_{27}$ bedeuten;

 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 und X_6 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten; R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Cyanoalkyl, C_1 - C_{10} -Nitroalkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyloxy-alkyl, C_4 - C_{10} -Alkenyloxy-alkyl, C_4 - C_{10} -Alkinyloxy-alkyl, C_2 - C_1 -Alkylthio-alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_1



Q eine Gruppe

(Q₉) bedeutet;

 R_4 und R_5 unabhängig voneinander $C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkyl,\ C_1\text{-}C_{10}\text{-}Halogenalkyl,\ C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkoxyalkyl,\ } C_3\text{-}C_{10}\text{-}Alkenyloxyalkyl,\ } C_3\text{-}C_{10}\text{-}Alkyloxyalkyl,\ } C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkyloxyalkyl,\ } C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkyloxyalkyl,\ } C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkyloxyalkyl,\ } C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkylo$

4 į. ÷ -

la propriété Intellecti



Tensiden, kationische Tenside, silizium-organische Tenside, Mineralölderivate mit und ohne Tenside, Pflanzenölderivate mit und ohne Tensidzusatz, alkylierte Derivate von Ölen pflanzlichen oder mineralischen Ursprungs mit und ohne Tenside, Fischöle und andere tierische Öle tierischer Natur sowie deren Alkylderivate mit und ohne Tenside, natürlich vorkommende höhere Fettsäuren, vorzugsweise mit 8 bis 28 Kohlenstoffatomen, und deren Alkylesterderivate, organische Säuren enthaltend ein aromatisches Ringsystem und einen oder mehrere Carbonsäurerester, sowie deren Alkylderivaten, ferner Suspensionen von Polymeren des Vinylacetats oder Copolymeren von Vinylacetat-Acrylsäureestern. Mischungen einzelner Adjuvantien untereinander sowie in Kombination mit organischen Lösungsmitteln können zu einer weiteren Steigerung der Wirkung führen.

Als nichtionische Tenside kommen beispielsweise Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, vorzugsweise die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, vorzugsweise 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten.

Als weitere Beispiele nichtionischer Tenside seien auch Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen-Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei anionischen Tensiden werden vor allem Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, alkylierte Phosphorsäuren bevorzugt sowie deren ethoxylierte Derivate. Die Alkylreste enthalten üblicherweise 8 bis 24 Kohlenstoffatome.



In dem erfindungsgemäßen Mittel betragen die Aufwandmengen an Öladditiv in der Regel zwischen 0,01 und 2 % in Bezug auf die Spritzbrühe. Beispielsweise kann das Öladditv nach Herstellung der Spritzbrühe in der gewünschten Konzentration in den Sprühtank gegeben werden.

Im erfindungsgemäßen Mittel bevorzugte Öladditive enthalten ein Öl pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise Rapsöl oder Sonnenblumenöl, Alkylester von Ölen pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise die Methylderivate, oder Mineralöle.

Besonders bevorzugte Öladditive enthalten Alkylester von höheren Fettsäuren (C₈-C₂₂). insbesondere die Methylderivate von C₁₂-C₁₈ Fettsäuren, beispielsweise die Methylester der Laurinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Diese Ester sind bekannt als Methyllaurat (CAS-111-82-0), Methylpalmitat (CAS-112-39-0) und Methyloleat (CAS-112-62-9).

Das Ausbringen und die Wirkung der Öladditive kann durch deren Kombination mit oberflächenaktiven Substanzen wie nichtionische-, anionische oder kationische Tenside verbessert werden. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Bevorzugte oberflächenaktive Substanzen sind anionische Tenside vom Typ der Dodecylbenzylsulfonate, insbesondere die Calciumsalze davon sowie nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylate. Insbeondere bevorzugt sind ethoxylierte C₁₂-C₂₂-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 5 und 40. Beispiele für kommerziell erhältliche, bevorzugte Tenside sind die Genapol Typen (Clariant AG, Muttenz, Schweiz). Die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen in Bezug auf das gesamte Additiv beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 30 Gew.%.

Beispiele für Öladditive, die aus Mischungen von Ölen bzw. Mineralölen oder deren Derivaten mit Tensiden bestehen, sind Edenor ME SU®, Emery 2231® (Henkel Tochtergesellschaft Cognis GMBH, DE), Turbocharge® (Zeneca Agro, Stoney Creek, Ontario, CA) oder, besonders bevorzugt, Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Ferner kann die Zugabe eines organischen Lösungsmittels zu dem Öladditiv/Tensidgemisch eine weitere Steigerung der Wirkung bewirken. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Solvesso® (ESSO) oder Aromatic Solvent® (Exxon Corporation) Typen.





Aktives Wirkstoffgemisch:

5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %

Wasser:

94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %

oberflächenaktives Mittel:

1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %

oberflächenaktives Mittel:

0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %

festes Trägermaterial:

5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

4

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %

festes Trägermittel:

99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken. Formulierungsbeispiele für Mischungen aus Herbiziden der Formel I und Safener der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII (% = Gewichtsprozent)

		7 (7) 11 (7)	<u></u>	
F1. Emulsionskonzentrate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether (36 Mol EO)	4 %	-	4 %	4 %
Octylphenol-polyglykolether	- .	4 %	-	2 %
(7-8 Mol EO) Cyclohexanon	-	•	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C ₉ -C ₁₂	85 %	78 %	55 %	16 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

F2. Lösungen	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy-				
propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	75 %	60 %	-	-



F6. Extruder-Granulate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

F7. Stäubemittel	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

F8. Suspensions-Konzentrate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether	-	1 %	2 %	-
(15 Mol EO)				•
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd-	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Lösung				
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, den Wirkstoff der Formel I und den Mischungspartner der Formel X, XI, XII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.



33.



Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron-methyl, Ethoxysulfuron, Fluazasulfuron, Flupyrsulfuron, Imazosulfuron, Iodosulfuron (CAS RN 144550-36-7 und 185119-76-0), Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Sulfosulfuron, Rimsulfuron, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron-methyl, Triflusulfuron-methyl, Prosulfuron, Flucarbazon oder Tritosulfuron (CAS RN 142469-14-5);

Herbizide aus der Klasse der Imidazolinone, wie Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazamethapyr, Imazaquin, Imazamox oder Imazapyr;

Herbizide aus der Klasse der Pyrimidine, wie Pyrithiobac-sodium, Pyriminobac, Bispyribac-sodium;

Herbizide aus der Klasse der Triazine, wie z.B. Atrazin, Simazin, Simethryne, Terbutryne, Terbuthylazine;

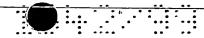
Herbizide aus der Klasse der Harnstoffe, wie Isoproturon, Chlortoluron, Diuron, Dymron, Fluometuron, Linuron oder Methabenzthiazuron; Herbizide aus der Klasse der Phosphonsäurederivate, wie z.B. Glyphosate, Glufosinate, Sulfosate oder Phosphinothricin;

Herbizide aus der Klasse der PPO, wie z.B. Nitrofen, Bifenox, Acifluorfen, Lactofen, Oxyfluorfen, Ethoxyfen, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Azafenidin (CAS RN. - 68049-83-2), Benzfendizone (CAS RN 158755-95-4), Butafenacil (bekannt aus US-A-5,183,492,

CAS RN 158755-95-4), Carfentrazone-ethyl, Cinidon-ethyl (CAS RN 142891-20-1), Flumichlorac-pentyl, Flumioxazin, Fluthiacet-methyl, Oxadiargyl, Oxadiazon, Pentoxazon, Sulfentrazone, Fluazolate (CAS RN 174514-07-9) oder Pyraflufen-ethyl;

Herbizide aus der Klasse der Chloracetanilide wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Dimethachlor, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Metazachlor, Metolachlor, S-Metolachlor, Pretilachlor, Propisochlor, Thenylchlor oder Pethoamid (CAS RN 106700-29-2)

Herbizide aus der Klasse der Phenoxyessigsäuren wie z.B. 2,4-D, Fluroxypyr, MCPA, MCPP, MCPB, Trichlorpyr oder Mecropop-P;



Wenn nicht anders angegeben, sind die oben angegebenen Mischungspartner der Verbindung der Formel I aus The Pesticide Manual, Eleventh Edition, 1997, BCPC bekannt. Die Mischungspartner der Verbindung der Formel I können gegebenenfalls auch in Form von Estern oder Salzen vorliegen, wie sie z. B. in The Pesticide Manual, Eleventh Edition, 1997, BCPC, genannt sind.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel H1: Herstellung von

$$H_{3}C$$
OMe
 $H_{3}C$
OMe
 $H_{3}C$

Zu einer Lösung aus 20 g 2-(2,6-Dibrom-4-methyl-phenyl)-malonsäuredimethylester (52,6 mmol) in 400 ml Toluol (3 x entgast, Vakuum/Argon) gibt man zuerst 36,7 g (0,116 mol) Tributylvinylstannan und anschließend 2 g Tetrakis-Triphenylphosphin-Palladium hinzu. Dann wird die Reaktionsmischung für 9 Stunden bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C gerührt. Nach Filtration über Hyflo und Einengen am Rotationsverdampfer erhält man nach chromatographischer Reinigung 15,3 g (8) in Form eines gelben Öles, welches ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt wird.

Beispiel H2:

÷,

15,2 g der gemäß Beispiel H1 erhaltenen Verbindung (8) wird mit Wasserstoff über einen Palladiumkatalysator (Kohlenstoff als Träger, 7 g 5% Pd/C) in 160 ml Tetrahydrofuran bei

7

÷,

Zu einer auf eine Temperatur von 0 °C gekühlte Lösung aus 3 g (10,4 mmol) (6) und 1,6 g (15,8 mmol) Triethylamin in 100 ml Tetrahydrofuran gibt man eine katalytische Menge 4-Dimethylaminopyridin hinzu. Anschließend gibt man 1,57 g (13,0 mmol) Pivaloylchlorid tropfenweise hinzu. Nach 30-minütigem Rühren bei einer Temperatur von 0 °C entfernt man die Kühlung und rührt für weitere 60 Minuten. Anschließend gibt man das Reaktionsgemisch in gesättigte wäßrige Natriumchloridlösung und trennt die organische Phase ab. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingedampft. Nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Diethylether erhält man 2,94 g (7) mit einem Schmelzpunkt von 135 bis 136 °C.

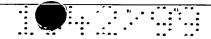
In den folgenden Tabellen sind die Schmelzpunkte in °C angegeben. Me bedeutet die Methylgruppe. Ist für die Substituenten G_1 bis G_9 sowie R_4 und R_5 (unabhängig voneinander) eine Formel dargestellt, so ist die linke Seite dieser Formel der Verknüpfungspunkt mit dem Sauerstoffatom des Heterocyclus Q_1 bis Q_9 . Bei der Substituentenbedeutung R_4 und R_5 gemeinsam stellt die rechte Seite des Moleküls die Verknüpfungsstelle mit dem Heterocyclus Q_1 dar. Die übrigen endständigen Valenzen stellen Methylgruppen dar.

Tabelle 1: Verbindungen der Formel la:

Nr.	R ₁	R ₂	R₄/R₅	G ₁	Physik. Daten
1.01	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-H	Smp. 209- 211
1.02	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	Ĭ~	Smp. 125- 127
1.03	Ethyl	Ethyl	0=0	1	Smp. 195

Nr.	R ₁	R ₂	R ₄ /R ₅	G ₁	Physik.
					Daten
1.23	Ethyl	Ethyl	HO~_O	-Н	Viskos
1.24	Ethyl	Ethyl	**************************************	-Н	Fest
1.25	Ethyl .	Ethyl	# \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	-H	Fest
1.26	Ethyl	Ethyl	└	i~	Fest
1.27	Ethyl	Ethyl	人。众	Ĭ _Y	ÖI
1.28	Ethyl	Ethyl	~\.C	Ĭ~	Viskos
1.29	Ethyl	Ethyl	~,.C	-Н	Viskos
1.30	Ethyl	Ethyl	~~C	-H	Viskos
1.31	Ethyl	Ethyl	~~C	Ĭ~	Viskos
1.32	Ethyl	Ethyl	-ploC	-H	Viskos
1.33	Ethyl	Ethyl	O;X	-н	Fest
1.34	Ethyl	Ethyl	O;X	Ĭ~	Fest
1.35	Ethyl	Ethyl	\Leftrightarrow	-H	Kristallin
1.36	Ethyl	Ethyl	J.C	-Н	Wachs
1.37	Ethyl	Ethyl	l√	i~	Viskos
1.38	Ethyl	Ethyl	T.C	<u></u>	Viskos
1.39	Ethyl	Ethyl		-Н	Fest
1.40	Ethyl	Ethyl	O~.C	i~	Wachs
1.41	Ethyl	Ethyl	(°) HO	-Н	Amorph
1.42	Ethyl	Ethyl	Ç~,C	-Н	Wachs

Nr.	R ₁	R ₂	R₄/R₅	G ₁	Physik.
					Daten
1.63	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	o s o	
1.64	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	0,0 /P,0	
1.65	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-CH₂-OMe	
1.66	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-CH ₂ -SMe	
1.67	Ethyl	Ethyl	-(CH₂)₄-		
1.68	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	i p	
1.69	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -		
1.70	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	in	
1.71	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	i	
1.72	MeO-	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	Î,	
1.73	Ethyl-	Ethinyl	-(CH ₂) ₄ -	j.	
1.74	-OCHF₂	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	i _/	
1.75	-CHO	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	j.	
1.76	ļ	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	<u> </u>	
1.77	OH _	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	1	
1.78	MeO-	MeO-	-(CH ₂) ₄	i~	
1.79	MeO-	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-H	
1.80	Ethyl-	Ethinyl	-(CH ₂) ₄ -	-H	
1.81	-OCHF ₂	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-H	



Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	G ₁	Physik. Daten
2.11	Ethyl	Ethyl	Methyl	Methyl	1	
2.12	Ethyl	Ethyl	Methyl	Methyl	-SO₂CH₃	
2.13	Ethyl	MeO-	Methyl	Methyl	i~	
2.14	Ethyl	Etninyl	Methyl	Methyl	i~	
2.15	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Phenyl	1	
2.16	Ethyl	Ethyl	Methyl	-3-Pyridyl	1	
2.17	Ethyl	Ethyl	Methyl	-2-Thienyl	1	
2.18	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Allyl	1	
2.19	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Crotyl	1	
2.20	Ethyl	Ethyl	Methyl	-4-Chior-	Î/	
2.21	MeO-	MeO-	Methyl	Allyl	-н	
2.22	Ethinyl	Ethyl	Phenyl-	Phenyl	-H	
2.23	Ethinyl	Ethyl	Phenyl	∕ CI	-H	
2.24	Ethyl	Ethyl		Methyl-	-H	
2.25	Ethyl	Ethyl	0, s,0	Methyl-	-н	
2.26	Ethyl	Ethyl	Phenyl	~\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	-H	
2.27	Ethyl	Ethyl	0,0	Methyl-	-н	
2.28	Ethyl	Ethyl	-Benzyl	Methyl-	-H	
2.29		Ethyl	~lo	Methyl-	-H	

Nr.	R ₁	R₃	R ₆	R ₇	R ₈	G ₂	Physik. Daten
3.11	MeO-	Ethyl	-(Cl	H ₂) ₂ -	-Methyl	i~	
3.12	-C(O)CH₃		-(CH₂)₂-		-Methyl	-Н	
3.13	-OCHF2		-(CH₂)₂-		-Methyl	١	
3.14	Ethyl	Ethyl	-(C	-(CH₂)₃-		i~	
3.15	Ethyl	Ethyl	Me		<u>\</u>	4	
3.16	Ethyl	Ethyl	Ме	Me			

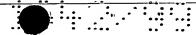
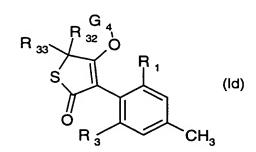


Tabelle 5: Verbindungen der Formel Id:



Nr.	R ₁	R ₃	R ₃₂	R ₃₃	G ₄	Physik. Daten
5.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Me	-H	
5.02	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Ме		
5.03	Ethyl	Ethyl	Methyl	Ethyl	-H	
5.04	Ethyl	Ethinyl	Methyl	-Me	-Н	
5.05	Ethyl	Ethinyl	Methyl	-Ме	 	
5.06	Ethyl	Methoxy	Methyl	-Me	-Н	
5.07	Ethyl	Ethyl	-(CI	H ₂) ₂ -	-H	
5.08	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		Ĭ,	
5.09	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₂ -C(Cł	H ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	i~	
5.10	Ethyl	Ethyl	-(CI	H ₂) ₄ -	i~	
5.11	Ethyl	Ethyl	-CH ₂ -CH ₂ -C	D-CH₂-CH₂-	i~	
5.12	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Isopropyl	-H_	
5.13	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Ethyl	-H	
5.14	Ethyl	Ethyl	Methyl	-n-Butyl		
5.15	Ethyl	Ethyl	Methyl	-H	Î/	





Tabelle 7: Verbindungen der Formel If:

Nr.	R ₁	R ₂	R ₁₃	R ₁₄	G ₆	Phys. Daten
7.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	Methyl	-H	
7.02	Ethyl	Ethyl	Methyl	-H	-H	
7.03	Ethyl	Ethyl	-H	Methyl	-H	
7.04	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Methyl	-н	
7.05	Ethyl	Ethyl	-(CH₂)₄-	-Н	
7.06	Ethyl	MeO-	-(CH ₂) ₄ -	-H	
7.07	Ethyl	Ethinyl	-(-(CH ₂) ₄ -		
7.08	Ethyl	Ethinyl	-(CH ₂) ₃ -	-н	

Tabelle 8: Verbindungen der Formel Ig:

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃₄	R ₃₅	G ₇	Phys. Daten
8.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	Methyl	-H	
8.02	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Н	-Н	

Nr.	R ₁	R ₃	R ₁₅	G ₈	Physik. Daten
9.08	Ethyl	Ethyl	n-Butyl	Ļ	
9.09	Ethyl	Ethyl	Cyclopropyl	i~	

Tabelle 10: Verbindungen der Formel Ik:

Nr.	R ₁	R ₃	R ₁₆	Y	R ₁₇	R ₁₈	G ₉	Phys. Daten
10.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	0	Methyl	-Н	1	
10.02	Ethyl	Ethyl	Methyl	0	Methyl	Methyl	1	
10.03	Ethyl	Ethyl	Methyl	N-CH₃	Methyl	Methyl	i	
10.04	Ethyl	Ethyl	Methyl	N		-H	١	
10.05	Ethyl	Ethyl	Methyl	-CH₂-	Methyl	Methyl	1	
10.06	Ethyl	Ethyl	Methyl	-CH₂-	Methyl	-Н	1	
10.07	Ethyl	Ethyl	Ethyl	-CH₂-	-(CH ₂) ₂ -		Î/	
10.08	Ethyl	Ethinyl	Methyl	-CH₂-	-H	Methyl	1	



keine Wirkung). Boniturnoten von 1 bis 4 (insbesondere 1 bis 3) bedeuten eine gute bis sehr gute Herbizidwirkung.

Testpflanzen: Alopecurus (Alo), Avena (Ave), Lolium (Lol), Setaria (Set), Panicum (Pan), Sorghum (Sor), Digitaria (Dig), Echinocloa (Ech) und Brachiaria (Bra).

Tabelle B1: pre-emergente Wirkung:

Pre-emergente Wirkung bei 500 g ai/ha

Verb. Nr.	Alo	Ave	Lol	Set	Pan	Sor	Dig	Ech	Bra
Verbindung A	2	4	1	2	1	4	4	5	3
1.02	1	1	1	1	1	1	4	1	1

Beispiel B2: Herbizide Wirkung nach dem Auflaufen der Pflanzen (post-emergente Wirkung):

Monokotyle und dikotyle Unkräuter werden unter Gewächshausbedingungen in Kunststofftöpfen in Standarderde angezogen. Die Applikation der Prüfsubstanzen verfolgt im 3- bis 6-Blattstadium der Testpflanzen. Die Prüfsubstanzen werden als wäßrige Suspension (hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b)) oder als Emulsion (hergestellt aus einem 25 %igen Emulsionskonzentrat (Beispiel F1, c)) (500 I Wasser/ha) mit einer Aufwandmenge von 500 g/ha Aktivsubstanz appliziert. Die Auswertung erfolgt 3 Wochen nach Applikation mit einer neunstufigen Boniturskala (1=vollständige Schädigung, 9 = keine Wirkung). Boniturnoten von 1 bis 4 (insbesondere 1 bis 3) bedeuten eine gute bis sehr gute Herbizidwirkung.

Testpflanzen: Alopecurus (Alo), Avena (Ave), Lolium (Lol), Setaria (Set), Panicum (Pan), Sorghum (Sor), Digitaria (Dig), Echinocloa (Ech) und Brachiaria (Bra).

Tabelle B2: Post-emergente Wirkung:

Post-emergente Wirkung bei 250 g ai/ha

Verb. Nr.	Alo	Ave	Lol	Set	Pan	Sor	Dig	Ech	Bra
Verbindung A	3	3	2	2	1	3	2	1	2
1.02	1	1	1	1	1	1	2	1	1



Beispiel B4: Herbizide Wirkung nach dem Auflaufen der Pflanzen (post-emergente Wirkung) von Verbindungen der vorliegenden Erfindung:

Testpflanzen: Avena (Ave), Lolium (Lol), Setaria (Set).

<u>Tabelle B4: Post-emergente Wirkung: Als Öladditiv wird MERGE® in einer Konzentration von 0,7 Gew. % der Spritzbrühe verwendet.</u>

	Testpflanze:						
Verb. Nr.	Ave	Lol	Set				
1.01	1	1	1				
1.02	1	1	1				
1.04	1	1	1				
1.05	1	3	1				
1.07	1	1	1				
1.08	1	1	1				
1.10	1	1	1				
1.11	1	1	1				
1.14	1	2	2				
1.15	1	2	1				
1.17	1	1	2				
1.19	1	1	1				
1.21	1	1	1				
1.23	1	1	1				
1.26	1	2	1				
1.27	1	1	2				
1.30	1	1	1				
1.31	1	1	1				
1.35	1	1	1				
1.37	1	1	1				
1.39	1	1	1				
1.40	1	1	2				

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel I

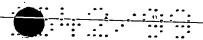
worin

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Alkylcarbonyl, C₁-C₂-Hydroxyalkyl oder C₁-C₂-Alkoxycarbonyl bedeuten;

Q eine Gruppe

$$R_4$$
 R_5
 Q_1
 Q_2
 Q_3
 Q_4
 Q_4

$$R_{10}$$
 R_{10}
 R_{11}
 R_{12}
 R_{14}
 R_{14}
 R_{15}
 R



R₆ und R₇ oder R₂ und R₃₁ oder R₃₂ und R₃₃ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 3- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann; oder R₆ und R₈ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5-bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkinyloxyalkyl, C₂-C₁₀-Alkylthialkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylcarbonyl-alkyl, C₃-C₁₀-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_9 und R_{11} oder R_9 und R_{10} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

R₁₃, R₁₄, R₃₄ und R₃₅ unabängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyloxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkinyloxyalkyl, C₂-C₁₀-Alkylthioalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylcarbonyl-alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₁₃ und R₁₄ oder R₃₄ und R₃₅ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann,

R₁₅ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyloxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₃-C₁₀-Dialkylaminoalkyl, C₂-C₁₀-Alkylaminoalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, C₁-C₁₀-Phenoxylalkyl, C₁-C₁₀-Heteroaryloxyalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet;

 R_{16} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkylthiolkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

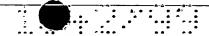
 R_{17} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkylthioalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylcarbonyl-alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₁₀-Alkoxyalkyl bedeutet; oder

R₂₄, R₂₅ und R₂₆ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁- C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino- C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxyalkyl, C2- C10-Alkylthio-alkyl, C1-C5-Alkysulfoxyl- C1-C5-alkyl, C1-C5-Alkylsulfonyl-C1-C5-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-(C₂-C₅-alkyl)aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy- C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy- C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, oder Heteroaryl oder Heteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl oder Heteroarylamino, Diheteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, oder C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiert sein können, bedeuten;

R₂₇ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁- C₁₀-Cyanoalkyl, C₁- C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇.Cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl- C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, oder Heteroaryl, oder Heteroarylamino, oder durch

.>



- 4. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel I, oder ein diesen Wirkstoff enthaltendes Mittel in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.
- 5. Verfahren zur Hemmung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel I, oder ein diesen Wirkstoff enthaltendes Mittel in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen ode deren Lebensraum appliziert.
- 6. Selektiv-herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus
- a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 mit der Maßgabe, daß Q verschieden von Q_1 ist; und
- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge entweder einer Verbindung der Formel X der Formel X

$$O-CH_2$$
 $O-Rxx$

(X),

worin

 R_{xx} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder durch C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_3 - C_6 -Alkenyloxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl; und X_7 Wasserstoff oder Chlor bedeutet; oder einer Verbindung der Formel XI



R₅₁ und R₅₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₆-

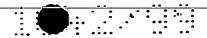
Alkenyl,
$$C_3$$
- C_6 -Alkinyl, ,oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy oder R_y ,oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy oder substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet; oder R_{51} und R_{52} bilden

zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, Schwefel, SO, SO₂, NH oder - $N(C_1$ - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann,

R₅₃ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

 R_{49} für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Trifluoromethyl, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOR_i, -CONR_kR_m, -COR_n, -SO₂NR_kR_m oder -OSO₂- C_1 - C_4 -Alkyl;

R₉ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, -COOR_i, -CONR_kR_m, -COR_n, -SO₂NR_kR_m, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, oder C₁-C₆alkoxy substituiert durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, C₃-C₆-Alkenyloxy, oder C₃-C₆-Alkenyloxy substituiert durch Halogen, oder C₃-C₆-Alkinyloxy, oder R₄₉ und R₅₀ zusammen bilden eine C₃-C₄-Alkylenbrücke, die durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C₃-C₄-Alkenylenbrücke, die durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C₄-Alkadienylenbrücke, die durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann;



C₁-C₄-alkylphenyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxyphenyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkoxycarbonyl, C₃-C₈-Alkenyloxycarbonyl, C₃-C₈-Alkinyloxycarbonyl, C₁-C₈-Alkylthiocarbonyl, C₃-C₈-Alkenylthiocarbonyl, C₃-C₈-Alkinylthiocarbonyl, Carbamoyl, Mono-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl; oder Phenylaminocarbonyl, das unsubstituiert oder am Phenyl gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy oder einfach durch Cyano oder Nitro substituiert ist, oder Dioxolan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder Dioxan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Cyano, Nitro, Carboxyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkoxycarbonyl substituiert ist, bedeutet; oder einer Verbindung der Formel XIV

$$R_{56}$$
 N
 $CHCl_2$
 (XIV)

worin R₅₆ und R₅₇ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkenyl; oder R₅₆ und

R₆₀ und R₆₁ unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, oder R₆₀ und R₆₁ zusammen -(CH₂)₅-;



 R_{83} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy;

R₈₄ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl ist;

U, V, W₁ und Z₄ unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, C(R₉₂)R₉₃, Carbonyl, NR₉₄,

eine Gruppe
$$C = A_1$$
 oder $C = C$ A_{102} bedeuten, worin A_{102} A_{95} A_{96}

C2-C4-Alkenyl oder C2-C4-Alkinyl bedeutet; mit den Maßgaben, daß

a) mindestens eines der Ringglieder U, V, W₁ oder Z₄ Carbonyl ist, und ein zu diesem bzw.

diesen Ringgliedern benachbartes Ringglied die Gruppe

$$C = C$$
 R_{102}
 R_{95}
bedeutet, wobei diese Gruppe nur einmal vorkommt; und

b) zwei benachbarte Ringglieder U und V, V und W_1 und W_1 und Z_4 nicht gleichzeitig Sauerstoff bedeuten können;

R₉₅ und R₉₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl bedeuten; oder R₉₅ und R₉₆ zusammen eine C₂-C₆-Alkylengruppe bilden;

A₁ R₉₉-Y₁- oder -NR₉₇R₉₈;

X₂ Sauerstoff oder -S(O)_s;

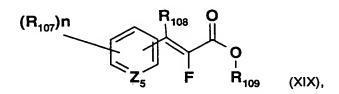
Y₁ Sauerstoff oder Schwefel;

 R_{99} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyloxy- C_1 - C_8 -alkyl oder Phenyl- C_1 - C_8 -alkyl, wobei der Phenylring durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methyl- $S(O)_s$ - substituiert sein kann, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Halogenalkenyl, Phenyl- C_3 - C_6 -alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, Phenyl- C_3 - C_6 -alkinyl, Oxetanyl, Furyl oder Tetrahydrofuryl;

R₈₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₈₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkylcarbonyl;

R₈₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist; oder



worin Z₅ N oder CH, n für den Fall, daß Z₅ gleich N ist, 0, 1, 2 oder 3 und für den Fall, daß Z₅ CH ist, 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, R₁₀₇ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl oder Phenoxy oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenoxy, R₁₀₈ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, R₁₀₉ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl- C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkenyloxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkinyloxy-C₁-C₄-alkyl ist; eine Verbindung der Formel XX

.. 3

$$\mathbf{z}_{\mathbf{o}}$$
 $\mathbf{z}_{\mathbf{o}}$ $\mathbf{z}_{\mathbf{o}}$

worin Z₆O oder N-R₁₁₀ und R₁₁₀ eine Gruppe der Formel

ist, worin R₁₁₁ und R₁₁₂ unabhängig voneinander Cyano, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, Aryl, Phenyl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;

 ${\mathbb R}^{\mathbb Z}$

- 101 -

eine Verbindung der Formel XXIII

$$R_{127}$$
 R_{126}
 R_{126}
 R_{126}

worin R₁₂₆ Wasserstoff, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylthiocarbonyl, -NH-R₁₂₈, -C(O)NH-R₀₁₂₈, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

 R_{127} Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Thioalkyl, und

R₁₂₈ und R₀₁₂₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₃-C₄-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

Formyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylsufonyl bedeuten; eine Verbindung der Formel XXIV

$$R_{132}$$
 R_{131}
 R_{130}
 R_{139}
 R_{129}
 $(XXIV),$

worin R_{129} und R_{130} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Mono- C_1 - C_8 - oder Di-C1-C8-Alkylamino, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Thioalkyl, Phenyl oder Heteroaryl sind, R_{131} die Bedeutung von R_{129} hat und zusätzlich OH, NH₂, Halogen, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl ist, R_{132} die Bedeutung von R_{129} hat und zusätzlich Cyano, Nitro, Carboxyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 - Alkylsulfonyl, SO_2 -OH, i- C_1 - C_4 -Aminoalkylsulfonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxysulfonyl ist, R_{133} die Bedeutung von R_{129} hat und zusätzlich OH, NH₂, Halogen, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, Pyrrolidin1-yl, Piperidin-1-yl,



Zusammenfassung:

Verbindungen der Formel

$$Q \longrightarrow CH_3$$
 (I)

worin die Substituenten die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, eignen sich zur Verwendung als Herbizide.



PC

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

CONFÉDÉRATION SUISSE CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 24 OCT 2000

WIPO

PCT

EP 00/08656

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territtorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, - 5. Juli 2000

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren Administration des brevets Amministrazione die brevetti Hollett Rolf Hofstetter la propriété Intellective

Patentgesuch Nr. 1999 1642/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Neue Herbizide.

Patentbewerber: Novartis AG Schwarzwaldallee 215 4058 Basel

Anmeldedatum: 07.09.1999

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07D

. • ·



PH/5-31141P1

Neue Herbizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, herbizid wirksame durch eine Phenylgruppe substituierte Heterocyclen, Verfahren zu ihrer Herstellung, Mittel, die diese Verbindungen enthalten, sowie ihre Verwendung zum Bekämpfen von Unkräutern, vor allem in Nutzpflanzenkulturen oder zum Hemmen des Pflanzenwachstums.

- 1 -

3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate mit herbizider Wirkung sind beispielsweise in EP-A-0 508 126, WO 96/25395 und WO 96/21652 beschrieben.

Es wurden nun neue durch eine Phenylgruppe substituierte Heterocyclen mit herbiziden und wuchshemmenden Eigenschaften gefunden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Formel I

$$Q \longrightarrow CH_3$$

worin

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Alkylcarbonyl, C₁-C₂-Hydroxyalkyl oder C₁-C₂-Alkoxycarbonyl bedeuten:

Q eine Gruppe

(Q₉) bedeutet;

 R_4 und R_5 unabhängig voneinander $C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkyl,\ C_1\text{-}C_{10}\text{-}Halogenalkyl,\ C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkoxyalkyl,\ } C_3\text{-}C_{10}\text{-}Alkenyloxyalkyl,\ } C_3\text{-}C_{10}\text{-}Alkinyloxyalkyl,\ } C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkylthioalkyl,\ } C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkylsulfinylalkyl,\ } C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkylsulfonylalkyl,\ } C_2\text{-}C_{10}\text{-}Dialkylaminocarbonylalkyl,\ } C_2\text{-}C_{10}\text{-}Dialkylaminocar$

 C_2 - C_{10} -Alkylaminocarbonyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Dialkylaminocarbonyloxalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxycarbonylaminoalkyl, C_1 - C_{10} -N-Alkoxycarbonyl-N-alkylamino-alkyl, C_1 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₄ und R₅ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und
Schwefel enthalten kann und der zusätzlich eine anelierte oder spirogebundene, aus 2 bis
6 Kohlenstoffatomen bestehende Alkylen- oder Alkenylenkette enthalten kann, die
ihrerseits ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff und Schwefel enthalten
kann;

 R_2 , R_6 und R_{32} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;

R₇, R₃₁ und R₃₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl; R₈ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder R₆ und R₇ oder R₂ und R₃₁ oder R₃₂ und R₃₃ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 3- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann; oder R₆ und R₈ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5-bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyloxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkinyloxyalkyl, C₂-C₁₀-Alkylthialkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylcarbonyl-alkyl, C₃-C₁₀-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_9 und R_{11} oder R_9 und R_{10} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 R_{13} , R_{14} , R_{34} und R_{35} unabängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - \dot{C}_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder



R₁₃ und R₁₄ oder R₃₄ und R₃₅ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann,

R₁₅ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyloxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkylthioalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylcarbonyl-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxycarbonylalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₃-C₁₀-Dialkylaminoalkyl, C₂-C₁₀-Alkylaminoalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, C₁-C₁₀-Phenylalkyl, C₁-C₁₀-Heteroarylalkyl, C₁-C₁₀-Phenoxylalkyl, C₁-C₁₀-Heteroaryloxyalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet;

 R_{16} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthiolkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

 R_{17} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkylthioalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylcarbonyl-alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₁₀-Alkoxyalkyl bedeutet; oder

R₁₇ und R₁₈ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind einen 3- bis 7gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

Y Sauerstoff, Schwefel, C-R₁₉ oder N-R₃₆ bedeutet,

 R_{19} und R_{36} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₁₈ und R₁₉ oder R₁₈ und R₃₆ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 , G_6 , G_7 , G_8 und G_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, -C(X₁)-R₂₀, -C(X₂)-X₃-R₂₁, -C(X₄)-N(R₂₂)-R₂₃, -SO₂-R₂₄, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation, -P(X₅)(R₂₅)-R₂₆ oder -CH₂-X₆-R₂₇ bedeuten;

 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 und X_6 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten; R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Cyanoalkyl, C_1 - C_{10} -Nitroalkyl, C_1 - C_{10} -Aminoalkyl, C_1 - C_5 -Alkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Dialkylamino- C_1 - C_5 -alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxy-alkyl, C_4 - C_{10} -Alkenyloxy-alkyl, C_4 - C_{10} -Alkinyloxy-alkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthio-alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 - C_1 -



Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy- C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkoxyl, C₁-C₅-alkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, oder Heteroaryl oder Heteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl oder Heteroarylamino, Diheteroarylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, Oder C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino oder C₃-C₇-Cycloalkoxy bedeuten;

R₂₄, R₂₅ und R₂₆ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁- C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino- C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxyalkyl, C2- C10-Alkylthio-alkyl, C1-C5-Alkysulfoxyl- C1-C5-alkyl, C1-C5-Alkylsulfonyl-C1-C5-alkyl, C2-C8-Alkylideneamino-oxy-C1-C5-alkyl, C1-C5-Alkylcarbonyl-C1-C5-alkyl, C1-C5-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl- C_1-C_5 -alkyl, C_1-C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1-C_5 -alkyl, C_1-C_5 -Alkylcarbonyl-(C_2-C_5 -alkyl)aminoalkyl, C3-C6-Trialkylsilyl-C1-C5-alkyl, Phenyl-C1-C5-alkyl, Heteroaryl-C1-C5-alkyl, Phenoxy- C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy- C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, oder Heteroaryl oder Heteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl oder Heteroarylamino, Diheteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, oder C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy,



 C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Halogenalkoxy, C_1 - C_5 -Alkylamino, C_2 - C_8 -Dialkylamino, Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiert sein können, bedeuten;

R₂₇ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁- C₁₀-Cyanoalkyl, C₁- C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl- C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-(C₂-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, oder Heteroaryl, oder Heteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl oder Heteroarylamino, Diheteroarylamino, durch C1-C3-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, oder Phenylamino, durch C1-C3-Alkyl, C1-C3-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl bedeutet.

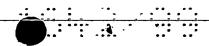
Die in den Substituentendefinitionen vorkommenden Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und stehen beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl sowie die Isomeren Pentyle, Hexyle, Heptyle, Octyle, Nonyle und Decyle. Halogenalkyl ist beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, Pentafluorethyl, 1.1-Difluor-2,2,2-trichlorethyl, 2,2,3,3-Tetrafluorethyl und 2,2,2-Trichlorethyl; vorzugsweise Trichlormethyl, Difluorchlormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Dichlorfluormethyl. Alkoxyalkyl ist beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxyethyl, i-Propoxyethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxyn-butyl, sek.-Butoxymethyl und tert.-Butoxy-i-propyl, vorzugsweise Methoxymethyl und Ethoxymethyl. Alkoxy-, Alkenyl-,

1



-7-

Alkinyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthio-, Alkylsulfonyl-, Alkylaminocarbonyl-, Dialkylaminocarbonyl-Alkylaminoalkyl, Phenylalkyl-, Nitroalkyl-, Aminoalkyl- und N-Alkoxycarbonyl-Nalkylaminoalkylgruppen leiten sich von den genannten Alkylresten ab. Die Alkenyl- und Alkinylgruppen können ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Unter Alkenyl ist beispielsweise Vinyl, Allyl, Methallyl, 1-Methylvinyl oder But-2-en-1-yl zu verstehen. Alkinyl bedeutet beispielsweise Ethinyl, Propargyl, But-2-in-1-yl, 2-Methylbutin-2-yl oder But-3-in-2-yl. Alkinyl bedeutet beispielsweise Ethinyl, Propargyl, But-2-in-1-yl, 2-Methylbutin-2-yl oder But-3-in-2yl. Halogenalkylgruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Halogenalkyl ist beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, Pentafluorethyl, 1.1-Difluor-2,2,2-trichlorethyl, 2,2,3,3-Tetrafluorethyl und 2,2,2-Trichlorethyl; vorzugsweise Trichlormethyl, Difluorchlormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Dichlorfluormethyl. Als Halogenalkenyl kommen ein- oder mehrfach durch Halogen substituierte Alkenylgruppen in Betracht, wobei Halogen Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbesondere Fluor und Chlor bedeutet, beispielsweise 2,2-Difluor-1-methylvinyl, 3-Fluorpropenyl, 3-Chlorpropenyl, 3-Brompropenyl, 2,3,3-Trifluorpropenyl, 2,3,3-Trichlorpropenyl und 4,4,4-Trifluor-but-2-en-1-yl. Unter den durch Halogen 1-, 2- oder 3-fach substituierten C₂-C₆-Alkenylgruppen sind diejenigen bevorzugt, die eine Kettenlänge von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen besitzen. Alkoxygruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Alkoxy ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy sowie die Isomeren Pentyloxy und Hexyloxy; vorzugsweise Methoxy und Ethoxy. Alkylcarbonyl steht vorzugsweise für Acetyl oder Propionyl. Alkoxycarbonyl bedeutet beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, iso-Propoxycarbonyl, n-Butoxycarbonyl, iso-Butoxycarbonyl, sek.-Butoxycarbonyl oder tert.-Butoxycarbonyl; vorzugsweise Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl. Alkylthiogruppen haben vorzugsweise eine Kettenlänge von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Alkylthio ist beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, iso-Propylthio, n-Butylthio, iso-Butylthio, sek.-Butylthio oder tert.-Butylthio, vorzugsweise Methylthio und Ethylthio. Alkylsulfinyl ist beispielsweise Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, iso-Propylsulfinyl, n-Butylsulfinyl, iso-Butylsulfinyl, sek.-Butylsulfinyl, tert.-Butylsulfinyl; vorzugsweise Methylsulfinyl und Ethylsulfinyl. Alkylsulfonyl steht beispielsweise für Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, iso-Propylsulfonyl, n-Butylsulfonyl, iso-Butylsulfonyl, sek.-Butylsulfonyl oder tert.-Butylsulfonyl; vorzugsweise für Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl. Alkylamino ist beispielsweise Methylamino, Ethylamino, n-Propylamino, iso-Propylamino oder die isomeren Butylamine. Dialkylamino, steht beispielsweise für Dimethylamino, Methylethylamino, Diethylamino,



n-Propylmethylamino, Di-butylamino und Di-Isopropylamino. Alkoxyalkylgruppen haben vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Alkoxyalkyl bedeutet beispielsweise Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, n-Propoxymethyl, n-Propoxyethyl, iso-Propoxymethyl oder iso-Propoxyethyl. Alkylthioalkyl bedeutet beispielsweise Methylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthiomethyl, Ethylthioethyl, n-Propylthiomethyl, n-Propylthiomethyl, iso-Propylthiomethyl, iso-Propylthioethyl, Butylthioethyl oder Butylthiobutyl. Phenyl, kann substituiert vorliegen. Die Substituenten können dann in ortho-, meta- und/oder para-Stellung stehen. Bevorzugte Substituentenstellungen sind die ortho- und para-Positionen zur Ringverknüpfungsstelle.

Aryl steht beispielsweise für Phenyl oder Naphtyl. Diese Gruppen können auch substituiert sein. Phenyl, auch als Teil eines Substitenten wie Phenylalkyl, kann beispielsweise- wenn in den Definitionen nicht anders angegeben, durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfoxy, C₁-C₄-Alkylsulfoxy, C₁-C₄-Alkylsulfoxyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkylsulfoxyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkylsulfoxyl, C₁-C₄

Heteroarylgruppen sind üblicherweise aromatische Heterocyclen, die vorzugsweise 1 bis 3 Heteroatome wie Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalten. Beispiele für geeignete Heterocyclen und Heteroaromaten sind: Pyrrolidin, Piperidin, Pyran, Dioxan, Azetidin, Oxetan, Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Thiazol, Thiadiazol, Imidazol, Oxazol, Isoxazol sowie Pyrazin, Furan, Morpholin, Piperazin, Pyrazol, Benzoxazol, Benzthiazol, Chinoxalin und Chinolin. Diese Heterocyclen und Heteroaromaten können weiter substituiert sein, beispielsweise mit Halogen, Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Thioalkyl, Alkylamino oder Phenyl.

Unter den 3- bis 7- gliedrige Cyclen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ringsysteme zu verstehen, die neben Kohlenstoffatomen ein oder mehrere Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel enthalten können. Sie können gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt enthalten solche Ringsysteme 5 bis 7 Ringatome.

3- bis 7- gliedrige Cyclen einschließlich die Cycloalkyle wie z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl können auch substituiert sein.

Geeignete Substituenten sind Halogen, Hydroxy, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Keto, C₂-C₄-Alkenyloxyimino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxyalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, oder eine der folgenden 3 Gruppen



$$X_8R_{28}$$
 X_8R_{28}
 X_8R_{28}

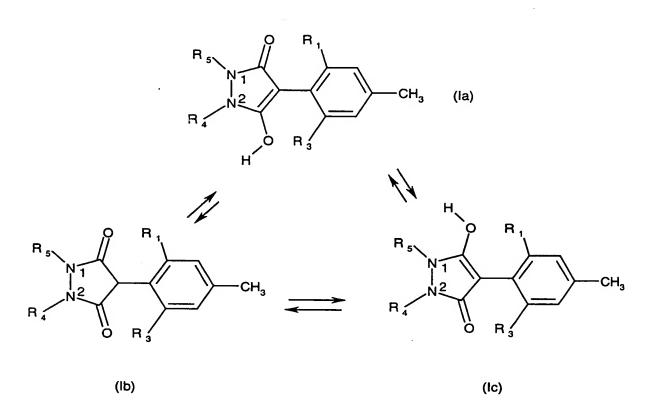
worin X_8 Schwefel oder Sauerstoff bedeutet, R_{28} C_1 - C_4 -Alkoxyl oder beide R_{28} bilden mit der $-X_8$ -C- X_8 -Brücke, an die sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der mit Methyl, Ethyl, Methoxy oder einer Ketogruppe substituiert sein kann,

R₂₉ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder C₂-C₄-Halogenalkenyl bedeutet, R₃₀ und R₃₇ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, C₂-C₄-Alkenyl, oder R₃₀ und R₃₇ bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 6 gliedrigen Ring, der ein Heteroatom ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann.

In den Substituentendefinitionen bedeutet die Zahl der Kohlenstoffatome die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen sowie den davon abgeleiteten Gruppen wie z.B. Halogenalkyl oder Alkenyloxy. C₂-C₃-Alkoxyalkyl umfaßt daher Methoxymethyl, Metoxyethyl und Ethoxymethyl. C₃-Alkoxycarbonylalkyl umfaßt Methoxycarbonylethyl und Ethoxycarbonylmethyl.

Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkationen für die Substituenten G₁ bis G₉ sind beispielsweise die Kationen von Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium und Ammonium. Bevorzugte Sulfoniumkationen sind insbesondere Trialkylsulfoniumkationen, worin die Alkylgruppen vorzugsweise je 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische, und/oder optische Isomere und Isomerengemische sowie als Tautomere und Tautomerengemische vorliegen. Diese Verbindungen der Formel I bilden ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Beispielsweise können die Verbindungen der Formel I, worin Q für Q₁ steht und die Gruppe G₁ Wasserstoff bedeutet, in den folgenden tautomeren Gleichgewichten vorliegen:



Wenn G₁ bis G₉ verschieden von Wasserstoff ist und der von R₄ und R₅ zusammen gebildete Cyclus unsymetrisch substituiert, aneliert oder spiroverknüpft ist, kann beispielsweise die Verbindung der Formel I als Isomer der Formel Id

vorliegen.

Die Erfindung umfaßt ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I vorzugsweise mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können. Geeignete Salzbildner sind beispielsweise in WO 98/41089 beschrieben.

Die Erfindung umfaßt ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können.



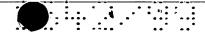
- 11 -

Unter den Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden als Salzbildner sind die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium hervorzuheben, insbesondere aber die von Natrium oder Kalium.

Als Beispiele für zur Ammoniumsalzbildung geeignete Amine kommen sowohl Ammoniak wie auch primäre, sekundäre und tertiäre C₁-C₁₈-Alkylamine, C₁-C₄-Hydroxyalkylamine und C2-C4-Alkoxyalkylamine in Betracht, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, die vier isomeren Butylamine, n-Amylamin, iso-Amylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Methyl-ethylamin, Methyl-iso-propylamin, Methylhexylamin, Methyl-nonylamin, Methyl-pentadecylamin, Methyl-octadecylamin, Ethylbutylamin, Ethyl-heptylamin, Ethyl-octylamin, Hexyl-heptylamin, Hexyl-octylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-namylamin, Di-iso-amylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, iso-Propanolamin, N,N-Diethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Butylethanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-n-amylamin, Methoxyethylamin und Ethoxyethylamin; heterocyclische Amine wie z.B. Pyridin, Chinolin, iso-Chinolin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Indolin, Chinuclidin und Azepin; primäre Arylamine wie z.B. Aniline, Methoxyaniline, Ethoxyaniline, o,m,p-Toluidine, Phenylendiamine, Benzidine, Naphthylamine und o,m,p-Chloraniline; insbesondere aber Triethylamin, iso-Propylamin und Di-iso-propylamin.

Bevorzugte quarternäre Ammoniumbasen, die zur Salzbildung geeignet sind, entsprechen z.B. der Formel [N($R_a R_b R_c R_d$)]OH, worin R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander C_1 - C_4 Alkyl bedeuten. Andere geeignete Tetraalkylammoniumbasen mit anderen Anionen können beispielsweise durch Anionenaustauschreaktionen erhalten werden.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, daß R_4 und R_5 unahängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkylthioalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_3 - C_6 -Alkoxy-iminoalkyl, C_3 - C_6 -Alkoxy-aminoalkyl, C_3 - C_6 -Alkylaminoalkyl, C_3 - C_6 -Alkylaminoalkyl, C_3 - C_6 -Alkylaminoalkyl, C_4 - C_6 -Cyanoalkyl, C_4 - C_6 -Cycloalkylalkyl, C_7 - C_8 -Phenylalkyl, C_7 - C_8 -Heteroaryloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkylidenaminooxyalkyl, C_1 - C_6 -Nitroalkyl, C_4 - C_6 -C



 C_8 -Trialkylsilylalkyl, C_4 - C_6 -Alkylaminocarbonyl, C_3 - C_6 -Dialkylaminocarbonyl, C_4 - C_8 -Alkylaminocarbonyloxyalkyl, C_4 - C_8 -Dialkylaminocarbonyloxalkyl, C_4 - C_8 -

Alkoxycarbonylaminoalkyl, C₄-C₈-N-Alkoxycarbonyl-N-alkylamino-alkyl,

C₃-C₈-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten, oder

 R_4 und R_5 gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus bilden.

Ferner sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin

 R_2 , R_6 und R_{32} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylcarbonyl-alkyl,

C₃-C₈-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

R₇, R₃₁ und R₃₃ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxyalkyl;

 R_8 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkylthioalkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfinylalkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_6 und R_7 oder R_2 und R_{31} oder R_{32} und R_{33} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5-bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann, oder

 R_6 und R_8 bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5-bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylcarbonyl-alkyl,

C₃-C₈-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_9 und R_{11} oder R_9 und R_{10} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann, oder

 R_9 und R_{10} bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 3- bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

R₁₃, R₁₄, R₃₄ und R₃₅ unabängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₄-C₆-Alkenyloxyalkyl, C₄-C₆-Alkinyloxyalkyl, C₂-C₆-Alkylthioalkyl, C₂-C₆-

Alkylsulfoxylalkyl, C₂-C₆-Alkylsulfonylalkyl, C₃-C₆-Alkylcarbonyl-alkyl, C₃-C₆-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_{13} und R_{14} oder R_{34} und R_{35} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann,

 R_{15} C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkylthioalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylcarbonyl-alkyl, C_3 - C_6 -Alkoxycarbonylalkyl, C_2 - C_6 -Aminoalkyl, C_4 - C_6 -Dialkylaminoalkyl, C_4 - C_6 -Alkylaminoalkyl, C_2 - C_6 -Cyanoalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkylalkyl, C_7 - C_8 -Phenylalkyl, C_7 - C_8 -Heteroarylalkyl, C_7 - C_8 -Phenoxyalkyl, C_8 - C_8 -Heteroaryloxyalkyl, C_1 - C_6 -Nitroalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

 R_{16} C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_6 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

 R_{17} C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkylthialkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_6 -Alkylcarbonyl-alkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkoxalkyl; oder

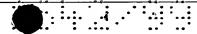
R₁₇ und R₁₈ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 3- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann,

 R_{19} und R_{36} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, Phenyl, oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₁₈ und R₁₉ oder R₁₈ und R₃₆ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, und R₂₇ unabhängig voneinander Wasserstoff,

 $C_1-C_8-Alkyl,\ C_1-C_8-Halogenalkyl,\ C_1-C_8-Cyanoalkyl,\ C_1-C_8-Nitroalkyl,\ C_1-C_8-Aminoalkyl,\ C_1-C_8-Aminoalkyl,\ C_1-C_8-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_2-C_6-Dialkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_3-C_7-Cycloalkyl-C_1-C_2-alkyl,\ C_2-C_8-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_2-C_8-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_2-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_2-Alkylamino-alkyl,\ C_2-C_8-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_2-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_3-alkyl,\ C_1-C_3-Alkylamino-C_1-C_3-alkylamino-C_1-C_$



C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylcarbonyl-N-C₁-C₃-alkyl-C₁-C₂-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₃-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten; R₂₄, R₂₅ und R₂₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Cyanoalkyl, C₁- C₈-Nitroalkyl, C₁- C₈-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₆-Dialkylamino-C₁-C₂-alkyl, C₃-C₇₋Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Alkoxy-alkyl, C₄- C₈-Alkenyloxyalkyl, C₄-C₈-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₈-Alkylthio-alkyl, C₁-C₂-Alkysulfoxyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylsulfonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₂alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylcarbonyl-N- C_1 - C_3 -alkyl- C_1 - C_2 -aminoalkyl, C_3 - C_6 -Trialkylsilyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_2 alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C2-C5-Alkenyl, C2-C5-Halogenalkenyl, C3-C8-Cycloalkyl, Phenyl, Heteroaryl, C1-C6-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylamino, C₂-C₆-Dialkylamino sowie Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiert sein können, bedeuten; und

R₂₇ C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁- C₈-Cyanoalkyl, C₁- C₈-Nitroalkyl, C₁- C₈-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₆-Dialkylamino-C₁-C₂-alkyl, C₃-C₇.Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Alkoxy-alkyl, C₄- C₈-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₈-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₈-Alkylthio-alkyl, C₁-C₂-Alkysulfoxyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonylamino-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Heteroaryl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₃-Alkylamino, C₂-C₆-Dialkylamino sowie Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiert sein können, bedeutet.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, daß R₁ und R₃ unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₁-C₂-Alkylcarbonyl bedeuten:



 R_4 und R_5 unahängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkylcarbonyl-alkyl, C_3 - C_6 -Alkoxycarbonylalkyl, C_1 - C_6 -Aminoalkyl, C_2 - C_6 -Dialkylaminoalkyl, C_3 - C_6 -Alkylaminoalkyl, C_1 - C_6 -Cyanoalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_4 und R_5 bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 R_2 , R_6 und R_{32} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

R₇, R₃₁ und R₃₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxyalkyl bedeuten;

 R_8 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_1 - C_6 -Alkylthioalkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet; oder

R₆ und R₇ oder R₂ und R₃₁ oder R₃₂ und R₃₃ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 3- bis 7- gliedriger Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann; oder

R₆ und R₈ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₃-C₈-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₉ und R₁₁ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus bildet, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann; oder

 R_9 und R_{10} bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 3- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

R₁₃, R₁₄, R₃₄ und R₃₅ unabängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₁₃ und R₁₄ oder R₃₄ und R₃₅ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;



 R_{15} C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_4 - C_6 -Alkenyloxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkylthioalkyl, C_2 - C_6 -Alkylsulfoxylalkyl, C_3 - C_6 -Alkoxycarbonylalkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet;

R₁₆ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₃-C₈-Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet;

 R_{17} C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_3 - C_8 -Cyclolalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkoxalkyl bedeutet; oder

R₁₇ und R₁₈ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 3- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann,

R₁₉ und R₃₆ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl bedeuten; oder R₁₈ und R₁₉ oder R₁₈ und R₃₆ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkoxy-alkyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten;

R₂₄, R₂₅ und R₂₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₈-Alkoxy-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₂-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Heteroaryl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylamino oder C₂-C₆-Dialkylamino bedeuten; und

 R_{27} C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkoxy-alkyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryl- C_1 - C_2 -alkyl, Phenoxy- C_1 - C_2 -alkyl, Heteroaryloxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, Heteroaryl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Alkylamino, C_2 - C_6 -Dialkylamino oder C_1 - C_8 -Alkylcarbonyl bedeuten.

Die Verbindungen der Formel I können über an sich bekannte, z.B. in WO 96/21652 beschriebene Verfahren hergestellt werden, indem man z.B. eine Verbindung der Formel Ie

电 通



(le)

worin R_1 und R_3 wie unter Formel I definiert sind, mit einer Verbindung der Formel Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 , Q_5 , Q_6 , Q_7 , Q_8 oder Q_9 , worin G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 , G_6 , G_7 , G_8 und G_9 für Hydroxy stehen und die übrigen Substituenten wie unter Formel I definiert sind, in einem inerten, organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base und einem Kopplungsagens umsetzt und anschließend in Gegenwart einer Base und einer katalytischen Menge einer Cyanidquelle isomerisiert.

Oder für die Verbindungen der Formel I, worin Q für Q_1 steht, als Ausgangsprodukte die Verbindungen der Formel II

(II),

worin R₁, R₃, R₄ und R₅ die unter Formel I angegebene Bedeutungen haben, einsetzt. Diese können beispielsweise hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel III

(111)

worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R₁ und R₃ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, in einem inerten, organischen Lösungsmittel gegebenfalls in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel IV oder IVa

worin R₄ und R₅ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, umsetzt. Weitere Herstellungsverfahren zu Verbindungen der Formel II sind beispielsweise auch in WO 92/16510 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel III sind entweder bekannt oder lassen sich analog bekannter Verfahren herstellen. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III sowie deren Umsetzung mit Hydrazinen sind beispielsweise in WO 97/02243 beschrieben. Verbindungen der Formel III, worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R₁ und R₃ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, lassen sich analog dem Fachmann bekannten Methoden herstellen. Beispielsweise können Verbindungen der Formel III, worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, vorzugsweise Methyl ,Ethyl oder Trichlorethyl bedeutet und R₁ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl bedeuten nach dem Verfahren der Kreuzkopplung nach Stille (J.K. Stille, Angew. Chem. 1986, 98, 504-519), Sonogashira (K. Sonogashira et al., Tetrahedron Lett. 1975, 4467-4470), Suzuki (N. Miyaura, A. Suzuki, Chem. Rev. 1995, 95, 2457-2483) oder Heck (R.F. Heck, Org. React. 1982, 27, 345-390) und gegebenenfalls anschließender Hydrierung hergestellt werden. Das folgende Reaktionsschema illustriert dieses Vorgehen:

$$H_{3}C \xrightarrow{Br} O CH_{3} \xrightarrow{Bu_{3}Sn} CH_{2} CH_{2} CH_{2} CH_{3} O CH_{3} \xrightarrow{Pd/Ph_{3})_{4}} H_{3}C \xrightarrow{CH_{2}} O CH_{3} \xrightarrow{CH_{2}} O CH_{3} CH_{3} C$$

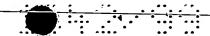
1.3



Die Verbindungen der Formel IV und IVa sind entweder bekannt oder lassen sich analog bekannter Verfahren herstellen. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IV sind beispielsweise in WO 95/00521,beschrieben.

Verbindungen der Formel I worin Q für Q_2 steht, können beispielsweise nach den in EP-A-0 415 185, EP-A-0 521 334, EP-A-0 355 599 und EP-A-0 442 077 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Verbindungen der Formel I worin Q für Q_3 , Q_4 , Q_6 und Q_7 steht, können beispielsweise nach den in WO 96/35644 und WO 97/02243 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Verbindungen der Formel I worin Q für Q_5 steht können z.B. analog den in WO 97/14667 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Analogverfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I worin Q für Q_7 steht, sind in WO 97/16436 beschrieben. Verbindungen der Formel I in denen Q für Q_9 steht, können analog JP 11152273 A (Priorität: 19.11.1997 JP 318614) hergestellt werden.

Die Umsetzungen zu Verbindungen der Formel I werden vorteilhafterweise in aprotischen, inerten organischen Lösungsmitteln vorgenommen. Solche Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol oder Cyclohexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan oder Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, Amide wie N,N-Dimethylformamid, Diethylformamid oder N-Methylpyrrolidinon. Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen -20°C und +120°C. Die Umsetzungen verlaufen im allgemeinen leicht exotherm und können in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Zum Abkürzen der Reaktionszeit oder auch zum Einleiten der Umsetzung kann gegebenenfalls für kurze Zeit bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches aufgewärmt werden. Die Reaktionszeiten können ebenfalls durch Zugabe einiger Tropfen Base als Reaktionskatalysator verkürzt werden. Als Basen sind insbesondere tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Chinuclidin, 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en geeignet. Als Basen können aber auch anorganische Basen wie Hydride wie Natrium- oder Calciumhydrid, Hydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Carbonate wie Natrium- und Kaliumcarbonat oder Hydrogencarbonate wie Kalium- und Natriumhydrogencarbonat verwendet werden. Die Verbindungen der Formel I können auf übliche Weise durch Einengen und/oder Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und durch Umkristallisieren oder Zerreiben des



festen Rückstandes in Lösungsmitteln, in denen sie sich nicht gut lösen, wie Ether, aromatischen Kohlenwasserstoffe oder chlorierten Kohlenwasserstoffe, gereinigt werden.

Für die erfindungsgemäße Verwendung der Verbindungen der Formel I oder diese enthaltende Mittel kommen alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung, sowie verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die kontrollierte Wirkstoffabgabe. Dazu wird der Wirkstoff in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Die Verbindungen der Formel I können in unveränderter Form, d.h. wie sie in der Synthese anfallen, als Herbizide eingesetzt werden. Vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln z.B. zu emulgierbaren Konzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln. Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I bzw. mindestens einen Wirkstoff der Formel I und in der Regel einen oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch



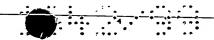
die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Erfindungsgemäße herbizide und den Pflanzenwuchs hemmende Mittel mit einem herbizid wirksamen Gehalt an Verbindung der Formel I können durch Zugabe von Sprühtank-Adjuvantien in ihrer Wirksamkeit gesteigert werden.

Diese Adjuvantien können beispielsweise sein: nichtionische Tenside, Mischungen von nichtionischen Tensiden, Mischungen von anionischen Tensiden mit nichtionischen Tensiden, kationische Tenside, silizium-organische Tenside, Mineralölderivate mit und ohne Tenside, Pflanzenölderivate mit und ohne Tensidzusatz, alkylierte Derivate von Ölen pflanzlichen oder mineralischen Ursprungs mit und ohne Tenside, Fischöle und andere tierische Öle tierischer Natur sowie deren Alkylderivate mit und ohne Tenside, natürlich vorkommende höhere Fettsäuren, vorzugsweise mit 8 bis 28 Kohlenstoffatomen, und deren Alkylesterderivate, organische Säuren enthaltend ein aromatisches Ringsystem und einen oder mehrere Carbonsäurerester, sowie deren Alkylderivaten, ferner Suspensionen von Polymeren des Vinylacetats oder Copolymeren von Vinylacetat-Acrylsäureestern. Mischungen einzelner Adjuvantien untereinander sowie in Kombination mit organischen Lösungsmitteln können zu einer weiteren Steigerung der Wirkung führen.

Als nichtionische Tenside kommen beispielsweise Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, vorzugsweise die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, vorzugsweise 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die



genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten.

Als weitere Beispiele nichtionischer Tenside seien auch Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen-Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei anionischen Tensiden werden vor allem Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, alkylierte Phosphorsäuren bevorzugt sowie deren ethoxylierte Derivate. Die Alkylreste enthalten üblicherweise 8 bis 24 Kohlenstoffatome.

Bevorzugte nicht-ionische Tenside sind unter den folgenden Handelsnamen bekannt:

Polyoxyethylen Cocoalkylamin (z.B. AMIET® 105 (Kao Co.)), Polyoxyethylen Oleylamin (z.B. AMIET® 415 (Kao Co.)), Nonylphenolpolyethoxyethanole, Polyoxyethylen Stearylamin (z.B. AMIET® 320 (Kao Co.)), N-polyethoxyethylamines (z.B. GENAMIN® (Hoechst AG)), N,N,N',N'-Tetra(Polyethoxypolypropoxyethyl)ethylen-diamine (z.B. TERRONIL® und TETRONIC® (BASF Wyandotte Corp.)), BRIJ® (Atlas Chemicals), ETHYLAN® CD und ETHYLAN® D (Diamond Shamrock), GENAPOL® C, GENAPOL® O, GENAPOL® S und GENAPOL® X080 (Hoechst AG), EMULGEN® 104P, EMULGEN® 109P und EMULGEN® 408 (Kao Co.); DISTY® 125 (Geronazzo), SOPROPHOR® CY 18 (Rhone Poulenc S.A.); NONISOL® (Ciba-Geigy), MRYJ® (ICI); TWEEN® (ICI); EMULSOGEN® (Hoechst AG); AMIDOX® (Stephan Chemical Co.), ETHOMID® (Armak Co.); PLURONIC® (BASF Wyandotte Corp.), SOPROPHOR® 461P (Rhône Poulenc S.A.), SOPROPHOR® 496/P (Rhone Poulenc S.A.), ANTAROX FM-63 (Rhone Poulenc S.A.), SLYGARD 309 (Dow Corning), SILWET 408, SILWET L-7607N (Osi-Specialities).

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten



und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyldi-(2-chlorethyl)-ethylammoniumbromid.

Die verwendeten Öle sind entweder von mineralischer oder natürlicher Herkunft. Die natürlichen Öle können zudemnoch von tierischem oder pflanzlichen Ursprung sein. Bei tierischen Ölen werden vor allem Derivate von Rindertalg bevorzugt, aber auch Fischöle (z.B. Sardinenöl) und deren Derivate werden verwendet. Pflanzliche Öle sind meist Saatöle verschiedener Herkunft. Als Beispiele für besonders verwendete Pflanzenöle können Kokos-, Raps- oder Sonneblumenöle sowie deren Derivate genannt werden.

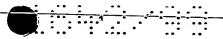
In dem erfindungsgemäßen Mittel betragen die Aufwandmengen an Öladditiv in der Regel zwischen 0,01 und 2 % in Bezug auf die Spritzbrühe. Beispielsweise kann das Öladditv nach Herstellung der Spritzbrühe in der gewünschten Konzentration in den Sprühtank gegeben werden.

Im erfindungsgemäßen Mittel bevorzugte Öladditive enthalten ein Öl pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise Rapsöl oder Sonnenblumenöl, Alkylester von Ölen pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise die Methylderivate, oder Mineralöle.

Besonders bevorzugte Öladditive enthalten Alkylester von höheren Fettsäuren (C₈-C₂₂). insbesondere die Methylderivate von C₁₂-C₁₈ Fettsäuren, beispielsweise die Methylester der Laurinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Diese Ester sind bekannt als Methyllaurat (CAS-111-82-0), Methylpalmitat (CAS-112-39-0) und Methyloleat (CAS-112-62-9).

Das Ausbringen und die Wirkung der Öladditive kann durch deren Kombination mit oberflächenaktiven Substanzen wie nichtionische-, anionische oder kationische Tenside verbessert werden. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Bevorzugte oberflächenaktive Substanzen sind anionische Tenside vom Typ der Dodecylbenzylsulfonate, insbesondere die Calciumsalze davon sowie nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylate. Insbeondere bevorzugt sind ethoxylierte C₁₂-C₂₂-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 5 und 40. Beispiele für kommerziell erhältliche, bevorzugte Tenside sind die Genapol Typen (Clariant AG, Muttenz, Schweiz).



Die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen in Bezug auf das gesamte Additiv beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 30 Gew.%.

Beispiele für Öladditive, die aus Mischungen von Ölen bzw. Mineralölen oder deren Derivaten mit Tensiden bestehen, sind Edenor ME SU®, Emery 2231® (Henkel Tochtergesellschaft Cognis GMBH, DE), Turbocharge® (Zeneca Agro, Stoney Creek, Ontario, CA) oder, besonders bevorzugt, Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Ferner kann die Zugabe eines organischen Lösungsmittels zu dem Öladditiv/Tensidgemisch eine weitere Steigerung der Wirkung bewirken. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Solvesso® (ESSO) oder Aromatic Solvent® (Exxon Corporation) Typen.

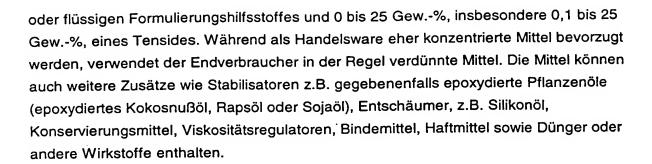
Die Konzentration derartiger Lösungsmittel kann von 10 bis 80 Gew.% des Gesamtgewichtes betragen.

Derartige Öladditive, die beispielsweise auch in US-A-4,834,908 beschrieben sind, sind für das erfindungsgemäße Mittel besonders bevorzugt. Ein ganz besonders bevorzugtes Öladditiv ist unter dem Namen MERGE® bekannt, kann von der BASF Corporation bezogen werden und ist beispielsweise in US-A-4,834,908 in col. 5, als Example COC-1 im wesentlichen beschrieben. Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Öladditiv ist SCORE® (Novartis Crop Protection Canada.)

In der Formulier- und Adjuvanttechnik gebräuchliche Tenside, Öle, insbesondere Pflanzenöle, Derivate davon wie alkylierte Fettsäuren und Mischungen davon, z.B. mit vorzugsweise anionischen Tensiden wie alkylierten Phosphorsäuren, Alkylsulfate und Alkylarylsulfonaten sowie höheren Fettsäuren, die auch in den erfindungsgemäßen Mitteln und Sprühtanklösungen davon verwendet werden können, sind u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1998, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1990, M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-IV, Chemical Publishing Co., New York, 1981-89, G. Kapusta, "A Compendium of Herbicide Adjuvants", Southern Illinois Univ., 1998, L. Thomson Harvey, "A Guide to Agricultural Spray Adjuvants Used in the United States", Thomson Pubns., 1992 beschrieben.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Herbizid, 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen

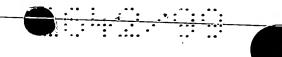




Die Wirkstoffe der Formel I werden in der Regel auf die Pflanze oder deren Lebensraum mit Aufwandmengen von 0,001 bis 4 kg/ha, insbesondere 0,005 bis 2 kg/ha eingesetzt. Die für die erwünschte Wirkung erforderliche Dosierung kann durch Versuche ermittelt werden. Sie ist abhängig von der Art der Wirkung, dem Entwicklungsstadium der Kulturpflanze und des Unkrauts sowie von der Applikation (Ort, Zeit, Verfahren) und kann, bedingt durch diese Parameter, innerhalb weiter Bereiche variieren.

Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch herbizide und wuchshemmende Eigenschaften aus, die sie zum Einsatz in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis sowie zur nicht-selektiven Unkrautkontrolle befähigen. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind. Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um mono- als auch um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß spezielle, aus US-A-5,041,157, US-A-5,541,148, US-A-5,006,656, EP-A-0 094 349, EP-A-0 551 650, EP-A-0 268 554, EP-A-0 375 061, EP-A-0 174 562, EP-A-492 366, WO 91/7874, WO 94/987, DE-A-19612943, WO 96/29870, WO 98/13361, WO 98/39297, WO 98/27049, EP-A- 0 716 073, EP-A- 0 613 618, US-A-5,597,776 sowie EP-A-0430 004 bekannte Safener zur Mischung mit dem erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet sind. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein selektiv-herbizides Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Kulturen von Mais und Getreide, welches ein Herbizid der Formel I und einen Safener (Gegenmittel, Antidot) enthält und welches die



Nutzpflanzen, nicht aber die Unkräuter vor der phytotoxischen Wirkung des Herbizides bewahrt, sowie die Verwendung dieses Mittels zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Erfindungsgemäß wird somit ein selektiv-herbizides Mittel vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I

(i),

worin R_1 , R_3 und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit der Maßgabe, daß Q verschieden von Q_1 ist; und

b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge entweder eine Verbindung der Formel X

$$O-CH_2$$
 $O-Rxx$

(X),

worin

 R_{xx} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder durch C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_3 - C_6 -Alkenyloxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl; und X_7 Wasserstoff oder Chlor bedeutet; oder einer Verbindung der Formel XI

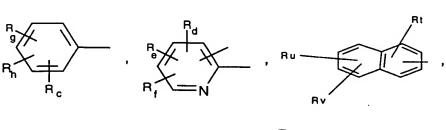
worin E Stickstoff oder Methin;

R₃₈ -CCl₃, Phenyl oder durch Halogen substituiertes Phenyl; R₃₉ und R₄₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen; und R₄₁ C₁-C₄-Alkyl bedeuten; oder einer Verbindung der Formel XII

worin R_{44} und R_{45} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen und R_{46} , R_{47} und R_{48} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, oder einer Verbindung der Formel XIII

$$R_{51}$$
 N -CO-N
 R_{52}
 R_{53}
 R_{50}
 R_{50}

worin A2 für eine Gruppe



R₅₁ und R₅₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₆-

Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, ,oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy oder

zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, Schwefel, SO, SO₂, NH oder - $N(C_1$ - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann,

R₅₃ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

 R_{49} für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Trifluoromethyl, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOR_j, -CONR_kR_m, -COR_n, -SO₂NR_kR_m oder -OSO₂- C_1 - C_4 -Alkyl;

 R_g für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOR_j, -CONR_kR_m, -COR_n, -SO₂NR_kR_m, -OSO₂- C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, oder C_1 - C_6 alkoxy substituiert durch C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, oder C_3 - C_6 -Alkenyloxy substituiert durch Halogen, oder C_3 - C_6 -Alkinyloxy, oder R_{49} und R_{50} zusammen bilden eine C_3 - C_4 -Alkylenbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C_3 - C_4 -Alkenylenbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C_4 -Alkadienylenbrücke, die durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann;

R₅₀ und R_h unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder -COORij;

 R_c für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl oder Methoxy; R_d für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, - COOR, oder CONR_kR_m;

R_e für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy, oder R_d und R_e bilden zusammen eine C₃-C₄-Alkylenbrücke;

Rp für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy; Rq für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, -COOR_j oder CONR_kR_m; , oder Rp und Rq bilden zusammen eine C₃-C₄-Alkylenbrücke;

Rr für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy; Rs für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, -COOR_j oder CONR_kR_m; , oder Rr und Rs bilden zusammen eine C₃-C₄-Alkylenbrücke;

Rt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy; Ru für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, -COOR_j oder CONR_kR_m; , oder Rv und Ru bilden zusammen eine C₃-C₄-Alkylenbrücke;

R_f und Rv für Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

 R_x und R_y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, -COOR₅₄, Trifluoromethyl, Nitro oder Cyano;

 R_i , R_k und R_m unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl; oder R_k und R_m bilden zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder - $N(C_1$ - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann;

R_n für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl;

R₅₄ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Di-C₁-C₄-alkylamino-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Halogen-C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, Halogen-C₃-C₇-cycloalkyl, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, Allylcarbonyl, C₃-C₇-Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl, das unsubstituiert oder am Phenylring gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist; oder Furoyl, Thienyl; oder C₁-C₄-Alkyl substituiert durch Phenyl, Halogenphenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogen-



C₁-C₄-alkylphenyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxyphenyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkoxycarbonyl, C₃-C₈-Alkenyloxycarbonyl, C₃-C₈-Alkinyloxycarbonyl, C₁-C₈-Alkylthiocarbonyl, C₃-C₈-Alkenylthiocarbonyl, C₃-C₈-Alkinylthiocarbonyl, Carbamoyl, Mono-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl; oder Phenylaminocarbonyl, das unsubstituiert oder am Phenyl gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy oder einfach durch Cyano oder Nitro substituiert ist, oder Dioxolan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder Dioxan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Cyano, Nitro, Carboxyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkoxycarbonyl substituiert ist, bedeutet; oder einer Verbindung der Formel XIV

$$R_{56}$$
 N CHCl₂ (XIV), worin R_{56} und R_{57} unabhängig voneinander für C_{1} -

unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; oder R₅₆ und R₅₇ zusammen

für
$$R_{60}$$
 R_{61}

 R_{60} und R_{61} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, oder R_{60} und R_{61} zusammen -(CH_2)₅-;

oder
$$R_{56}$$
 und R_{57} zusammen für R_{69} R_{69} R_{75} R_{76} R_{76} R_{77} R_{78}

 R_{63} , R_{64} , R_{65} , R_{66} , R_{67} , R_{68} , R_{69} , R_{70} , R_{71} , R_{72} , R_{73} , R_{74} , R_{75} , R_{76} , R_{77} und R_{78} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen; oder einer Verbindung der Formel XV

$$R_{80}$$
 $N-O$
 O
 (XV)

worin R_{80} Wasserstoff oder Chlor und R_{79} Cyano oder Trifluormethyl bedeutet, oder eine Verbindung der Formel XVI

$$R_{g1} \longrightarrow N \longrightarrow CI \qquad (XVI)$$

worin R₈₁ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, oder der Formel XVII

$$\begin{array}{c|c} R_{82} & U & V \\ R_{83} & Z_4 & W_1 \end{array} \quad (XVII),$$

worin

 R_{82} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl substituiert durch C_1 - C_4 -Alkyl- X_2 - oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Nitro, Cyano, -COOR₈₅, -NR₈₆R₈₇, -SO₂NR₈₈R₈₉ oder -CONR₉₀R₉₁;



 R_{83} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy;

R₈₄ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl ist;

U, V, W₁ und Z₄ unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, C(R₉₂)R₉₃, Carbonyl, NR₉₄,

eine Gruppe
$$C = A_1$$
 oder $C = C$
 R_{95}
 R_{96}
 R_{96}
 R_{95}
 R_{96}
bedeuten, worin R_{102}

C2-C4-Alkenyl oder C2-C4-Alkinyl bedeutet; mit den Maßgaben, daß

a) mindestens eines der Ringglieder U, V, W₁ oder Z₄ Carbonyl ist, und ein zu diesem bzw.

diesen Ringgliedern benachbartes Ringglied die Gruppe

b) zwei benachbarte Ringglieder U und V, V und W_1 und W_2 nicht gleichzeitig Sauerstoff bedeuten können;

 R_{95} und R_{96} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl bedeuten; oder R_{95} und R_{96} zusammen eine C_2 - C_6 -Alkylengruppe bilden;

A₁ R₉₉-Y₁- oder -NR₉₇R₉₈;

X₂ Sauerstoff oder -S(O)_s;

Y₁ Sauerstoff oder Schwefel;

 R_{99} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyloxy- C_1 - C_8 -alkyl oder Phenyl- C_1 - C_8 -alkyl, wobei der Phenylring durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methyl- $S(O)_s$ - substituiert sein kann, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Halogenalkenyl, Phenyl- C_3 - C_6 -alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, Phenyl- C_3 - C_6 -alkinyl, Oxetanyl, Furyl oder Tetrahydrofuryl;

R₈₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₈₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkylcarbonyl;

R₈₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist; oder

R₈₆ und R₈₇ zusammen eine C₄- oder C₅-Alkylengruppe bilden;

R₈₈, R₈₉, R₉₀ und R₉₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl sind; oder R₈₈ zusammen mit R₈₉ oder R₉₀ zusammen mit R₉₁ unabhängig voneinander C₄- oder C₅-Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NR₁₀₀- ersetzt sein können;

 R_{92} , R_{100} und R_{93} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl sind; oder R_{92} und R_{93} zusammen C_2 - C_6 -Alkylen sind;

Row Wasserstoff oder C1-C8-Alkyl;

R₉₇ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₈-alkyl, wobei die Phenylringe durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, -OCH₃, C₁-C₄-Alkyl oder CH₃SO₂- substituiert sein können, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl;

R₉₈ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl ist; oder R₉₇ und R₉₈ zusammen C₄- oder C₅-Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NR₁₀₁- ersetzt sein können;

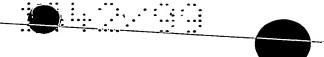
R₁₀₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

r 0 oder 1 ist; und

s 0, 1 oder 2 bedeutet, eine Verbindung der Formel XVIII

$$\begin{array}{c|c}
N & R & 104 \\
N & R & 105 \\
\hline
S & COOR_{103} & N & R \\
R & 106
\end{array}$$
(XVIII),

worin R_{103} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkinyl; und R_{104} , R_{105} und R_{106} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß einer der Substituenten R_{104} , R_{105} und R_{106} verschieden von Wasserstoff ist; eine Verbindung der Formel XIX



worin Z_5 N oder CH, n für den Fall, daß Z_5 gleich N ist, 0, 1, 2 oder 3 und für den Fall, daß Z_5 CH ist, 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, R_{107} Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Phenyl oder Phenoxy oder durch C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenoxy,

 R_{108} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, R_{109} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkinyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkinyloxy- C_1 - C_4 -alkyl ist; eine Verbindung der Formel XX

$$O$$
 Z_6
 O
 (XX)

worin $Z_6\,O$ oder N-R₁₁₀ und R₁₁₀ eine Gruppe der Formel

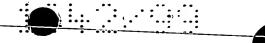
ist, worin R₁₁₁ und R₁₁₂ unabhängig voneinander Cyano, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, Aryl, Phenyl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;

eine Verbindung der Formel XXI

$$W_{2}$$
 W_{3} R_{114} (XXI) ,

worin Z₇ Sauerstoff, Schwefel, S=O, SO₂ oder CH₂ ist, R₁₁₃ und R₁₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl, W₂ und W₃ unabhängig voneinander CH2COOR₁₁₅ oder COOR₀₁₁₅ oder zusammen eine Gruppe der Formel -(CH₂)C(O)-O-C(O)-(CH₂)- sind, und R₁₁₅ und R₀₁₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, ein Metall- oder ein Ammonium- Kation ist; eine Verbindung der Formel XXII

worin R₁₁₉ und R₁₂₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Halogenalkyl sind, R₁₂₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, ein Metalkation oder ein Ammoniumkation, Z₈ N, CH, C-F oder C-Cl und W4 eine Gruppe der Formel



bedeutet,worin R₁₂₂ und R₁₂₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R₁₂₄ und R₁₂₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten; eine Verbindung der Formel XXIII

worin R₁₂₆ Wasserstoff, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylthiocarbonyl, -NH-R₁₂₈, -C(O)NH-R₀₁₂₈, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

R₁₂₇ Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Thioalkyl, und

R₁₂₈ und R₀₁₂₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₃-C₄-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

Formyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylsufonyl bedeuten; eine Verbindung der Formel XXIV

$$R_{132}$$
 R_{131}
 R_{130}
 R_{132}
 R_{133}
 R_{129}
 R_{129}
 R_{129}

worin R_{129} und R_{130} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Mono- C_1 - C_8 - oder Di-C1-C8-Alkylamino, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Thioalkyl, Phenyl oder Heteroaryl sind, R_{131} die Bedeutung von R_{129} hat und zusätzlich OH, NH_2 , Halogen, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl ist, R_{132} die Bedeutung von R_{129} hat und zusätzlich Cyano, Nitro, Carboxyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 - Alkylsulfonyl, SO_2 -OH,



i- C₁-C₄-Aminoalkylsulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxysulfonyl ist, R₁₃₃ die Bedeutung von R₁₂₉ hat und zusätzlich OH, NH₂, Halogen, Di- C₁-C₄-Aminoalkyl, Pyrrolidin1-yl, Piperidin-1-yl, Morpholin-1-yl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Naphtoxy, Phenylamino, Benzoyloxy oder Phenylsulfonyloxy ist; oder eine Verbindung der Formel XXV

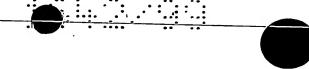
$$R_{136}$$
 O R_{134} R_{135} O R_{134}

worin R₁₃₄ Wasserstoff, C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl, R₁₃₅ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy und R₁₃₆ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy ist, mit der Maßgabe, daß R₁₃₅ und R₁₃₆ nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, enthält.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße selektiv-herbizide Mittel als herbizidantagonistisch wirksame Menge entweder eine Verbindung der Formel X

$$\begin{array}{c}
X_6 \\
O - CH_2 \longrightarrow O - R_{37}
\end{array}$$
(X),

worin R_{37} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder durch C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_3 - C_6 -Alkenyloxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl; und X_6 Wasserstoff oder Chlor bedeutet; oder eine Verbindung der Formel XI



worin

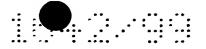
E Stickstoff oder Methin; R_{38} -CCl₃, Phenyl oder durch Halogen substituiertes Phenyl; R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen; und R_{41} C₁-C₄-Alkyl bedeuten; oder eine Verbindung der Formel XII

worin R44 und R45 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen und R46, R47 und R48 unabhängig voneinander C1-C4-Alkyl bedeuten.

Die oben genannten Bevorzugungen der Verbindungen der Formel I gelten auch bei Mischungen der Verbindungen der Formel I mit den Safenern der Formeln X bis XVIII. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten einen Safener ausgewählt aus der Gruppe der Formel Xa

$$\begin{array}{c} \text{CI} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O-CH}_2\text{-C(O)-O-CH(CH_3)C}_3\text{-H}_{\pi^-}\text{n} \end{array}$$

der Formel Xb



und der Formel XIa

Verb. Nr. X₆

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formeln X, XI und XII sind auch in den Tabellen 9, 10 und 11 aufgelistet.

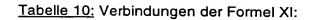
<u>Tabelle 9:</u> Verbindungen der Formel X:

$$\begin{array}{c}
X_6 \\
N \\
O - CH_2 \\
O - R_{37}
\end{array}$$
(X),

9.01	CI	-CH(CH₃)-C₅H₁₁-n
9.02	CI	-CH(CH₃)-CH₂OCH₂CH≔CH₂
9.03	CI	н
9.04	CI	C₄H ₉ -n

R₃₇

Bevorzugte Verbindungen der Formel XI sind in der folgenden Tabelle 10 aufgelistet.



Verb. Nr.	R ₄₁	R ₃₈	R ₃₉	R ₄₀	E
10.01	CH₃	Phenyl	2-CI	Н	СН
10.02	CH₃	Phenyl	2-CI	4-Cl	СН
10.03	CH₃	Phenyl	2-F	Н	СН
10.04	CH ₃	2-Chlorphenyl	2-F	Н	СН
10.05	C ₂ H ₅	CCI ₃	2-CI	4-CI	Ν
10.06	CH ₃	Phenyl	2-CI	4-CF ₃	N
10.07	CH₃	Phenyl	2-CI	4-CF₃	Ν

Bevorzugte Verbindungen der Formel XII sind in der folgenden Tabelle 11 aufgelistet. #

Tabelle 11: Verbindungen der Formel XII:

Verb. Nr.	R ₄₆	R ₄₇	R ₄₈	R ₄₄	R ₄₅
11.01	CH₃	CH₃	CH₃	2-Cl	4-CI
11.02	CH ₃	C ₂ H ₅	CH₃	2-CI	4-CI
11.03	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-Cl	4-CI

Bevorzugte Verbindungen der Formel XIII sind in der folgenden Tabelle 12 als Verbindungen der Formel XIIIa aufgelistet:

Tabelle 12: Verbindungen der Formel XIIIa:

$$\begin{array}{c|c} O & \\ \hline \\ A_2 & \\ \hline \\ NHSO_2 & \\ \hline \\ N & \\ \hline \\ N & \\ \hline \\ R_{51} \end{array} (XIIIa)$$

Verb. Nr.	A ₂	R ₅₁
12.001	OCH ₃	Н
12.002	CH ₃ CH ₃	H
12.003		СН₃
12.004	OCH ₃	CH₃

Bevorzugte Verbindungen der Formel XIV sind in der folgenden Tabelle 13 aufgelistet:

Tabelle 13: Verbindungen der Formel XIV:

$$R_{56}$$
 N
 $CHCl_2$ (XIV)

Verb. Nr.	R ₅₆	R ₅₇	R ₅₆ +R ₅₇
13.001	CH₂=CHCH₂	CH₂=CHCH₂	
13.002	· 		H ₃ C CH ₃
13.003			сн ₃ сн ₃
13.004	·-	-	
13.005			CH ₃ CH ₃
13.006			CH3

13.007 --

13.008 -

Bevorzugte Verbindungen der Formel XV sind in der folgenden Tabelle 14 aufgelistet:

Tabelle 14: Verbindungen der Formel XV:

$$\begin{array}{c|c}
R_{79} \\
N-O \\
C \\
H_2
\end{array}$$
(XV)

Verb. Nr.	R ₈₀	R ₇₉	
14.01	н	CN	
14.02	Cl	CF ₃	

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVI sind in der folgenden Tabelle 15 aufgelistet:



Tabelle 15: Verbindungen der Formel XVI:

$$R_{g_1} \xrightarrow{N} Cl \qquad (XVI)$$

Verb. Nr.	R ₈₁
15.01	н
15.02	CH₃

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVII sind in der folgenden Tabelle 16 als Verbindungen der Formel XVIIa aufgelistet:

Tabelle 16: Verbindungen der Formel XVIIa

$$R_{82}$$
 $(V)_r$ $(XVIIa)$

Verb. Nr. 16.001	R ₈₂ H	C = C C C C C C C C C C C C C C C C C C	v 0	r 1
16.002	Н	C=CH COOCH3	0	1
16.003	Н	C=CH C CH2	0	1
16.004	Н	C=CH, COOCH(CH3)(CH2)4CH3	0	1
16.005	Н	C=CH COOCH3	CH₂	1



Verb. Nr.	R ₈₂	Z_4	V	r
16.006	Н	C=CH CH3	CH₂	1
16.007	Н	C=CH ² CCCCH ³	S	1
16.008	Н	C=CH C C CH	S	1
16.009	Н	C=CH CFCH C=CH CCOCH3	NCH₃	1
16.010	Н	C=CH COOCH3	NCH₃	1
16.011	Н	C=CH CH3	NCH ₃	1
16.012	Н	C=CH CH3	0	1
16.013	н	C=CH CH3	S	1

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVII sind in der folgenden Tabelle 17 als Verbindungen der Formel XVIIb aufgelistet:

Tabelle 17: Verbindungen der Formel XVIIb

$$R_{82} \longrightarrow U \longrightarrow O \qquad (XVIIb)$$



Verb. Nr.	U	R ₈₂	Z_4
17.002	0	Н	C=CH _C C ^E CH
17.003	0	5-CI	C=CH COOCH3
17.004	CH₂	Н	C=CH COOCH3
17.005	CH₂	Н	C=CH CO-CH2
17.006	CH₂	Н	C=CH COOC2H2
17.007	NH	5-CI	C=CH CH ³
17.008	NH	5-CI	C=CH COCCH3
17.009	NH	н	C=CH COCCH3
17.010	NH	Н	C=CH CH3
17.011	NCH ₃	Н	C=CH CH3 CH3 CH3
17.012	NCH₃	Н	C=CH COOCH3

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVII sind in der folgenden Tabelle 18 als Verbindungen der Formel XVIIc aufgelistet:

Tabelle 18: Verbindungen der Formel XVIIc





Verb. Nr.	U	V	r	W_1	Z_4	R ₈₂
18.001	0	C=0	1	C=CH CFCH	CH₂	Н
18.002	0	C=O	1	C=CH COOCH3	CH₂	Н
18.003	CH₂	C=0	1	о , соосн ³ c=ch , сн ³	CH₂	Н
18.004	CH₂	C=O	1	C=CH COOCH3	CH₂	Н
18.005	CH₂	CH₂	1	C=CH COOCH3	C=0	Н
18.006	CH₂	CH₂	1	C=CH CH3	C=O	Н
18.007	NCH₃	C=O	1	C=CH COOCH3	CH ₂	Н

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVII sind in der folgenden Tabelle 19 als Verbindungen der Formel XVIId aufgelistet:

Tabelle 19: Verbindungen der Formel XVIId

Bevorzugte Verbindungen der Formel XVIII sind in der folgenden Tabelle 20 aufgelistet:

Tabelle 20: Verbindungen der Formel XVIII

Verb. Nr.	R ₁₀₃	R ₁₀₄	R ₁₀₅	R ₁₀₆
20.01	CH₃	Н	Cyclopropyl	Н
20.02	CH₃	C₂H₅	Cyclopropyl	H.
20.03	CH₃	Cyclopropyl	C₂H₅	н
20.04	CH ₃	CH₃	Н	н
20.05	CH₃	CH₃	Cyclopropyl	н
20.06	CH₃	OCH₃	OCH₃	н
20.07	CH₃	CH₃	OCH₃	Н
20.08	CH₃	OCH₃	CH₃	Н
20.09	CH ₃	CH₃	CH₃	Н
20.10	C ₂ H ₅	CH₃	CH₃	Н
20.11	C ₂ H ₅	OCH₃	OCH₃	· н
20.12	Н	OCH₃	OCH₃	Н
20.13	Н	CH₃	CH₃	Н
20.14	C₂H₅	Н	Н	CH₃
20.15	Н	н	Н	CH₃
20.16	СН₃	Н	Н	CH₃
20.17	CH₃	CH₃	Н	CH₃



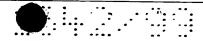
Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, welches darin besteht, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche gleichzeitig oder getrennt mit einer herbizid wirksamen Menge des Herbizids der Formel I und einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge des Safeners der Formel X, XI, XII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII behandelt.

Als Kulturpflanzen, welche durch die Safener der Formel X, XI, XII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII gegen die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizide geschützt werden können, kommen insbesondere Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis, ganz besonders in Mais und Getreide in Betracht. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um monokotyle wie um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel die monokotylen Unkräuter Avena, Agrostis, Phalaris, Lolium, Bromus, Alopecurus, Setaria, Digitaria Brachiaria, Echinochloa, Panicum, Sorghum hal./bic., Rottboellia, Cyperus, Brachiaria, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, und Stellaria und die dikotylen Unkräuter Sinapis, Chenopodium, Galium, Viola, Veronica, Matricaria, Papaver, Solanum Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Ipomoea und Chrysanthemum.

Als Anbauflächen gelten die bereits mit den Kulturpflanzen bewachsenen oder mit dem Saatgut dieser Kulturpflanzen beschickten Bodenareale wie auch die zur Bebauung mit diesen Kulturpflanzen bestimmten Böden.

Ein Safener der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Er kann aber auch für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanzen oder des Saatgutes mit dem Safener kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation des Herbizids erfolgen. Die Behandlung der Pflanze kann man jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von Herbizid und Safener (z.B. als Tankmischung)



냓.

vornehmen. Die zu applizierende Aufwandmenge Safener zu Herbizid richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung mit einer Kombination von Safener und Herbizid oder durch getrennte Applikation von Safener und Herbizid erfolgt, liegt in der Regel ein Verhältnis von Herbizid zu Safener von 100:1 bis 1:10, bevorzugt 20:1 bis 1:1, vor. In der Regel werden bei der Feldbehandlung 0,001 bis 1,0 kg Safener/ha, vorzugsweise 0,001 bis 0,25 kg Safener/ha, appliziert.

Die Aufwandmengen an Herbizid liegt in der Regel zwischen 0,001 bis 2 kg/ha, vorzugsweise jedoch zwischen 0,005 bis 0,5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet.

Bei der Samenbeizung werden im allgemeinen 0,001 bis 10 g Safener/kg Samen, vorzugsweise 0,05 bis 2 g Safener/kg Samen, appliziert. Wird der Safener in flüssiger Form kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmäßigerweise Safenerlösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 ppm, enthalten.

Zur Applikation werden die Safener der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII oder Kombinationen von diesen Safenern mit den Herbiziden der Formel I zweckmäßigerweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln zu Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln.

Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit flüssigen oder festen Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.



Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formeln X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides. Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Für die Verwendung von Safenern der X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von Herbiziden der Formell kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

- a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff der Formeln X, XI, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII durch Schütteln in einem Gefäß bis zur gleichmäßigen Verteilung auf der Samenoberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 1 bis 500 g Wirkstoff der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII (4 g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.
- b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat des Wirkstoffs der Formel X, XI, XII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII nach der Methode a) (Naßbeizung).



c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 100-1000 ppm Wirkstoff der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäß die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 1 bis 1000 g Antidot, vorzugsweise 5 bis 250 g Antidot, pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

ii) Applikation als Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Antidot und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 10:1 und 1:100) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,005 bis 5,0 kg pro Hektar beträgt. Solche Tankmischungen werden vor oder nach der Aussaat appliziert.

iii) Applikation in der Saatfurche

Der Wirkstoff der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII wird als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saatfurche eingebracht. Nach dem Decken der Saatfurche wird in üblicher Weise das Herbizid im Vorauflaufverfahren appliziert.

iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Der Wirkstoff der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII wird in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Erfindungsgemäße herbizide und den Pflanzenwuchs hemmende Mittel mit einem herbizid wirksamen Gehalt an Verbindung der Formel I sowie einem herbizid-antagonistisch wirksamen Menge an Verbindung der Formeln X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII können durch Zugabe von Sprühtank-Adjuvantien in ihrer Wirksamkeit gesteigert werden. Diese Adjuvantien können beispielsweise sein: nichtionische Tenside, Mischungen von nichtionischen Tensiden, Mischungen von anionischen Tensiden mit nichtionischen



Tensiden, kationische Tenside, silizium-organische Tenside, Mineralölderivate mit und ohne Tenside, Pflanzenölderivate mit und ohne Tensidzusatz, alkylierte Derivate von Ölen pflanzlichen oder mineralischen Ursprungs mit und ohne Tenside, Fischöle und andere tierische Öle tierischer Natur sowie deren Alkylderivate mit und ohne Tenside, natürlich vorkommende höhere Fettsäuren, vorzugsweise mit 8 bis 28 Kohlenstoffatomen, und deren Alkylesterderivate, organische Säuren enthaltend ein aromatisches Ringsystem und einen oder mehrere Carbonsäurerester, sowie deren Alkylderivaten, ferner Suspensionen von Polymeren des Vinylacetats oder Copolymeren von Vinylacetat-Acrylsäureestern.

Mischungen einzelner Adjuvantien untereinander sowie in Kombination mit organischen Lösungsmitteln können zu einer weiteren Steigerung der Wirkung führen.

Als nichtionische Tenside kommen beispielsweise Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, vorzugsweise die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, vorzugsweise 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten.

Als weitere Beispiele nichtionischer Tenside seien auch Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen-Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei anionischen Tensiden werden vor allem Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, alkylierte Phosphorsäuren bevorzugt sowie deren ethoxylierte Derivate. Die Alkylreste enthalten üblicherweise 8 bis 24 Kohlenstoffatome.



Bevorzugte nicht-ionische Tenside sind unter den folgenden Handelsnamen bekannt:

Polyoxyethylen Cocoalkylamin (z.B. AMIET® 105 (Kao Co.)), Polyoxyethylen Oleylamin (z.B. AMIET® 415 (Kao Co.)), Nonylphenolpolyethoxyethanole, Polyoxyethylen Stearylamin (z.B. AMIET® 320 (Kao Co.)), N-polyethoxyethylamines (z.B. GENAMIN® (Hoechst AG)), N,N,N',N'-Tetra(Polyethoxypolypropoxyethyl)ethylen-diamine (z.B. TERRONIL® und TETRONIC® (BASF Wyandotte Corp.)), BRIJ® (Atlas Chemicals), ETHYLAN® CD und ETHYLAN® D (Diamond Shamrock), GENAPOL® C, GENAPOL® O, GENAPOL® S und GENAPOL® X080 (Hoechst AG), EMULGEN® 104P, EMULGEN® 109P und EMULGEN® 408 (Kao Co.); DISTY® 125 (Geronazzo), SOPROPHOR® CY 18 (Rhone Poulenc S.A.); NONISOL® (Ciba-Geigy), MRYJ® (ICI); TWEEN® (ICI); EMULSOGEN® (Hoechst AG); AMIDOX® (Stephan Chemical Co.), ETHOMID® (Armak Co.); PLURONIC® (BASF Wyandotte Corp.), SOPROPHOR® 461P (Rhône Poulenc S.A.), SOPROPHOR® 496/P (Rhone Poulenc S.A.), ANTAROX FM-63 (Rhone Poulenc S.A.), SLYGARD 309 (Dow Corning), SILWET 408, SILWET L-7607N (Osi-Specialities).

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyldi-(2-chlorethyl)-ethylammoniumbromid.

Die verwendeten Öle sind entweder von mineralischer oder natürlicher Herkunft. Die natürlichen Öle können zudemnoch von tierischem oder pflanzlichen Ursprung sein. Bei tierischen Ölen werden vor allem Derivate von Rindertalg bevorzugt, aber auch Fischöle (z.B. Sardinenöl) und deren Derivate werden verwendet. Pflanzliche Öle sind meist Saatöle verschiedener Herkunft. Als Beispiele für besonders verwendete Pflanzenöle können Kokos-, Raps- oder Sonneblumenöle sowie deren Derivate genannt werden.



In dem erfindungsgemäßen Mittel betragen die Aufwandmengen an Öladditiv in der Regel zwischen 0,01 und 2 % in Bezug auf die Spritzbrühe. Beispielsweise kann das Öladditv nach Herstellung der Spritzbrühe in der gewünschten Konzentration in den Sprühtank gegeben werden.

Im erfindungsgemäßen Mittel bevorzugte Öladditive enthalten ein Öl pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise Rapsöl oder Sonnenblumenöl, Alkylester von Ölen pflanzlichen Ursprungs wie beispielsweise die Methylderivate, oder Mineralöle.

Besonders bevorzugte Öladditive enthalten Alkylester von höheren Fettsäuren (C₈-C₂₂). insbesondere die Methylderivate von C₁₂-C₁₈ Fettsäuren, beispielsweise die Methylester der Laurinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Diese Ester sind bekannt als Methyllaurat (CAS-111-82-0), Methylpalmitat (CAS-112-39-0) und Methyloleat (CAS-112-62-9).

Das Ausbringen und die Wirkung der Öladditive kann durch deren Kombination mit oberflächenaktiven Substanzen wie nichtionische-, anionische oder kationische Tenside verbessert werden. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Bevorzugte oberflächenaktive Substanzen sind anionische Tenside vom Typ der Dodecylbenzylsulfonate, insbesondere die Calciumsalze davon sowie nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylate. Insbeondere bevorzugt sind ethoxylierte C₁₂-C₂₂-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 5 und 40. Beispiele für kommerziell erhältliche, bevorzugte Tenside sind die Genapol Typen (Clariant AG, Muttenz, Schweiz). Die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen in Bezug auf das gesamte Additiv beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 30 Gew.%.

Beispiele für Öladditive, die aus Mischungen von Ölen bzw. Mineralölen oder deren Derivaten mit Tensiden bestehen, sind Edenor ME SU®, Emery 2231® (Henkel Tochtergesellschaft Cognis GMBH, DE), Turbocharge® (Zeneca Agro, Stoney Creek, Ontario, CA) oder, besonders bevorzugt, Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Ferner kann die Zugabe eines organischen Lösungsmittels zu dem Öladditiv/Tensidgemisch eine weitere Steigerung der Wirkung bewirken. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Solvesso® (ESSO) oder Aromatic Solvent® (Exxon Corporation) Typen.



Die Konzentration derartiger Lösungsmittel kann von 10 bis 80 Gew.% des Gesamtgewichtes betragen.

Derartige Öladditive, die beispielsweise auch in US-A-4,834,908 beschrieben sind, sind für das erfindungsgemäße Mittel besonders bevorzugt. Ein ganz besonders bevorzugtes Öladditiv ist unter dem Namen MERGE® bekannt, kann von der BASF Corporation bezogen werden und ist beispielsweise in US-A-4,834,908 in col. 5, als Example COC-1 im wesentlichen beschrieben. Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Öladditiv ist SCORE® (Novartis Crop Protection Canada.)

In der Formulier- und Adjuvanttechnik gebräuchliche Tenside, Öle, insbesondere Pflanzenöle, Derivate davon wie alkylierte Fettsäuren und Mischungen davon, z.B. mit vorzugsweise anionischen Tensiden wie alkylierten Phosphorsäuren, Alkylsulfate und Alkylarylsulfonaten sowie höheren Fettsäuren, die auch in den erfindungsgemäßen Mitteln und Sprühtanklösungen davon verwendet werden können, sind u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1998, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1990, M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-IV, Chemical Publishing Co., New York, 1981-89, G. Kapusta, "A Compendium of Herbicide Adjuvants", Southern Illinois Univ., 1998, L. Thomson Harvey, "A Guide to Agricultural Spray Adjuvants Used in the United States", Thomson Pubns., 1992 beschrieben.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen: (% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch:

1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %

oberflächenaktives Mittel:

1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %

flüssiges Trägermittel:

5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %

festes Trägermittel:

99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:



Aktives Wirkstoffgemisch:

5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %

Wasser:

94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %

oberflächenaktives Mittel:

1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %

oberflächenaktives Mittel:

0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %

festes Trägermaterial:

5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

ð

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %

festes Trägermittel:

99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

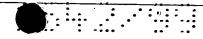
Formulierungsbeispiele für Mischungen aus Herbiziden der Formel I und Safener der

Formel X, XI, XII, XIII	<u>, XIV, XV, X</u> VI,	XVII oder XVIII	(% = Gewichtsprozent)

F1. Emulsionskonzentrate	a)	b)	c)	d) 53
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 % .	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether	4 %	-	4 %	4 %
(36 Mol EO)				
Octylphenol-polyglykolether	-	4 %	-	2 %
(7-8 Mol EO)				
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	85 %	78 %	55 %	16 %
gemisch C ₉ -C ₁₂				

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

F2. Lösungen	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy-				
propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	75 %	60 %	•	-



gemisch C₉-C₁₂

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

F3. Spritzpulver	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	•	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether	-	1 %	2 %	-
(7-8 Mol EO)				
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	•

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

F4. Umhüllungs-Granulate	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	99.0 %	93 %	83 %

(Æ 0.1 - 1 mm)

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

F5. Umhüllungs-Granulate	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %
(Æ 0.1 - 1 mm)			

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

F6. Extruder-Granulate	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

F7. Stäubemittel	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

F8. Suspensions-Konzentrate	_a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether	-	1 %	2 %	• <u>1</u>
(15 Mol EO)				
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd-	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Lösung				
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, den Wirkstoff der Formel I und den Mischungspartner der Formel X, XI, XII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.



Die Fähigkeit der Safener der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII, Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden der Formel I zu schützen, wird in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

Biologisches Beispiel 1: Safeningwirkung

Unter Gewächshausbedingungen werden die Testpflanzen in Kunstofftöpfen bis zum 4-Blattstadium angezogen. In diesem Stadium werden zum einen das Herbizid allein, als auch die Mischungen des Herbizids mit den als Safener zu prüfenden Testsubstanzen auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wäßrige Suspension der Prüfsubstanzen, hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b)), mit 500 I Wasser/ha. 3 Wochen nach Applikation wird die phytotoxische Wirkung des Herbizids auf die Kulturpflanzen wie z.B. Mais und Getreide mit einer Prozentskala ausgewertet. 100 % bedeutet Testpflanze ist abgestorben, 0 % bedeutet keine phytotoxische Wirkung.

Die in diesem Versuch erhaltenen Resultate zeigen, dass mit den Verbindungen der Formel X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII oder XVIII die durch das Herbizid der Formel I verursachten Schädigungen der Kulturpflanze deutlich reduziert werden können.

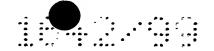
Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Mischungen gemäß den Beispielen F1, F2 und F4 bis F8 formuliert.

Die Verbindung der Formel I läßt sich mit Vorteil mit einer Reihe von weiteren bekannten Herbiziden mischen. Man erhält dadurch beispielsweise eine wesentliche Verbreiterung des Unkrautspektrums und in vielen Fällen auch eine Erhöhung der Selektivität bezüglich der Nutzpflanzen. Insbesondere sind die Mischungen der Verbindung der Formel I mit mindestens einem der folgenden Herbizide von Bedeutung:

Herbizide aus der Klasse der Phenoxy-phenoxypropionsäuren wie beispielsweise Diclofopmethyl, Fluazifop-P-butyl- Quizalafop-P-ethyl, Propaquizafop, Clodinafop-P-propargyl, Cyhalfop-butyl, Fenoxaprop-P-Ethyl, Haloxyfop-methyl oder Haloxyfop-etoethyl;

Herbizide aus der Klasse der Hydroxylamine wie z.B. Sethoxidim, Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Tepralkoxydim, Tralkoxydim oder Butroxidim;

Herbizide aus der Klasse der Sulfonylharnstoffe, wie z.b. Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Cinosulfuron, Chlorimuron, Chlorimuron,



Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron-methyl, Ethoxysulfuron, Fluazasulfuron, Flupyrsulfuron, Imazosulfuron, Iodosulfuron (CAS RN 144550-36-7 und 185119-76-0), Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Sulfosulfuron, Rimsulfuron, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron-methyl, Triflusulfuron-methyl, Prosulfuron, Flucarbazon oder Tritosulfuron (CAS RN 142469-14-5);

Herbizide aus der Klasse der Imidazolinone, wie Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazamethapyr, Imazaquin, Imazamox oder Imazapyr;

Herbizide aus der Klasse der Pyrimidine, wie Pyrithiobac-sodium, Pyriminobac, Bispyribac-sodium:

Herbizide aus der Klasse der Triazine, wie z.B. Atrazin, Simazin, Simethryne, Terbutryne, Terbuthylazine;

Herbizide aus der Klasse der Harnstoffe, wie Isoproturon, Chlortoluron, Diuron, Dymron, Fluometuron, Linuron oder Methabenzthiazuron;
Herbizide aus der Klasse der Phosphonsäurederivate, wie z.B. Glyphosate, Glufosinate,

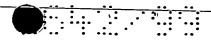
Sulfosate oder Phosphinothricin;

Herbizide aus der Klasse der PPO, wie z.B. Nitrofen, Bifenox, Acifluorfen, Lactofen, Oxyfluorfen, Ethoxyfen, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Azafenidin (CAS RN. - 68049-83-2), Benzfendizone (CAS RN 158755-95-4), Butafenacil (bekannt aus US-A-5,183,492,

CAS RN 158755-95-4), Carfentrazone-ethyl, Cinidon-ethyl (CAS RN 142891-20-1), Flumichlorac-pentyl, Flumioxazin, Fluthiacet-methyl, Oxadiargyl, Oxadiazon, Pentoxazon, Sulfentrazone, Fluazolate (CAS RN 174514-07-9) oder Pyraflufen-ethyl;

Herbizide aus der Klasse der Chloracetanilide wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Dimethachlor, Dimethenamid, S-Dimethenamid, Metazachlor, Metolachlor, S-Metolachlor, Pretilachlor, Propachlor, Propisochlor, Thenylchlor oder Pethoamid (CAS RN 106700-29-2)

Herbizide aus der Klasse der Phenoxyessigsäuren wie z.B. 2,4-D, Fluroxypyr, MCPA, MCPP, MCPB, Trichlorpyr oder Mecropop-P;



Herbizide aus der Klasse der Triazinone wie z.B. Hexazinon, Metamitron oder Metribuzin;

Herbizide aus der Klasse der Dinitroaniline wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin oder Trifluralin;

Herbizide aus der Klasse der Azinone wie z.B. Chloridazon oder Norflurazon;

Herbizide aus der Klasse der Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham oder Propham;

Herbizide aus der Klasse der Oxyacetamide wie z.B. Mefenacet oder Fluthiacet;

Herbizide aus der Klasse der Thiolcarbamate wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb oder Triallate;

Herbizide aus der Klasse der Azoloharnstoffe wie z.B. Fentrazamide (CAS RN158237-07-1) oder Cafenstrole;

Herbizide aus der Klasse der Benzoesäuren wie z.B. Dicamba oder Picloram;

Herbizide aus der Klasse der Anilide wie z.B. Diflufenican, oder Propanil;

Herbizide aus der Klasse der Nitrile wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil oder loxynil;

Herbizide aus der Klasse der Trione wie z.B. Sulcotrione, Mesotrione (bekannt aus US-A-5,006,158), Isoxaflutole oder Isoxachlortole;

Herbizide aus der Klasse der Sulfonamide wie z.B. Flucarbazone (CAS RN 181274-17-9), Procarbazone (CAS RN 145026-81-9), Chlorasulam, Diclosulam (CAS RN 145701-21-9), Florasulam, Flumetsulam oder Metosulam;

sowie Amitrol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Chlopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Flurochloridone, Indanofane, Isoxaben, Oxaziclomefone, Pyridate, Pyridafol (CAS RN. 40020-01-7), Quinchlorac, Quinmerac, Tridiphane oder Flamprop.



1

Wenn nicht anders angegeben, sind die oben angegebenen Mischungspartner der Verbindung der Formel I aus The Pesticide Manual, Eleventh Edition, 1997, BCPC bekannt. Die Mischungspartner der Verbindung der Formel I können gegebenenfalls auch in Form von Estern oder Salzen vorliegen, wie sie z. B. in The Pesticide Manual, Eleventh Edition, 1997, BCPC, genannt sind.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel H1: Herstellung von

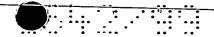
$$H_2C$$
OMe
OMe
 H_3C
OMe

Zu einer Lösung aus 20 g 2-(2,6-Dibrom-4-methyl-phenyl)-malonsäuredimethylester (52,6 mmol) in 400 ml Toluol (3 x entgast, Vakuum/Argon) gibt man zuerst 36,7 g (0,116 mol) Tributylvinylstannan und anschließend 2 g Tetrakis-Triphenylphosphin-Palladium hinzu. Dann wird die Reaktionsmischung für 9 Stunden bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C gerührt. Nach Filtration über Hyflo und Einengen am Rotationsverdampfer erhält man nach chromatographischer Reinigung 15,3 g (8) in Form eines gelben Öles, welches ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt wird.

Beispiel H2:

Ÿ.

15,2 g der gemäß Beispiel H1 erhaltenen Verbindung (8) wird mit Wasserstoff über einen Palladiumkatalysator (Kohlenstoff als Träger, 7 g 5% Pd/C) in 160 ml Tetrahydrofuran bei



einer Temperatur von 20 bis 25°C hydriert. Nach Beendigung der Hydrierung wird das Produkt über Hyflo filtriert und das erhaltene Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält 13,7 g (9) in Form gelber Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 47 bis 49 °C.

Beispiel H3:

Zu einer Suspension von 40 g (0,15 mol) (4) in 1000 ml Xylol gibt man 71,8 g (0,71 mol) Triethylamin hinzu und entgast (4 x Vakuum/Argon). Anschließend wird die gelbe Suspension auf eine Temperatur von 60 °C erwärmt und 3 Stunden lang gerührt. Dann gibt man 42,5 g (0,15 mol) (5) hinzu und heizt auf eine Badtemperatur von 150 °C auf, um laufend überschüssiges Triethylamin und das entstandene Ethanol abzudestillieren. Nach 3 Stunden kühlt man die Reaktionsmischung auf eine Temperatur von 40 °C ab und gibt sie in 500 ml eines Eis/Wasser-Gemisches. Mit 100 ml wäßriger 1N-Natriumhydroxidlösung wird das Reaktionsgemisch alkalisch eingestellt und die wäßrige Phase (enthält das Produkt) zweimal mit Essigsäureethylester gewaschen. Nach zweimaligem Zurückwaschen der organischen Phase mit wäßriger 1N-Natriumhydroxidlösung werden die wäßrigen Phasen vereinigt, das verbliebene Xylol abdestilliert und die vereinigten wäßrigen Phasen mit 4 N HCl unter Kühlung auf pH 2-3 eingestellt. Das dabei ausfallende Produkt gibt man auf einen Saugfilter, wäscht den Filterrückstand mit Wasser und kurz mit Hexan und trocknet anschließend den Filterrückstand im Vakuum bei einer Temperatur von 60 °C über P₂O₅. Man erhält 34,6 g (6) als einen schwach beigen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 242-244 °C (Zers.).

Beispiel H4:

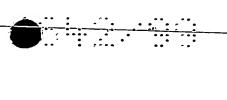
黑旗

Zu einer auf eine Temperatur von 0 °C gekühlte Lösung aus 3 g (10,4 mmol) (6) und 1,6 g (15,8 mmol) Triethylamin in 100 ml Tetrahydrofuran gibt man eine katalytische Menge 4-Dimethylaminopyridin hinzu. Anschließend gibt man 1,57 g (13,0 mmol) Pivaloylchlorid tropfenweise hinzu. Nach 30-minütigem Rühren bei einer Temperatur von 0 °C entfernt man die Kühlung und rührt für weitere 60 Minuten. Anschließend gibt man das Reaktionsgemisch in gesättigte wäßrige Natriumchloridlösung und trennt die organische Phase ab. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingedampft. Nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Diethylether erhält man 2,94 g (7) mit einem Schmelzpunkt von 135 bis 136 °C.

In den folgenden Tabellen sind die Schmelzpunkte in °C angegeben. Me bedeutet die Methylgruppe. Ist für die Substituenten G_1 bis G_9 sowie R_4 und R_5 (unabhängig voneinander) eine Formel dargestellt, so ist die linke Seite dieser Formel der Verknüpfungspunkt mit dem Sauerstoffatom des Heterocyclus Q_1 bis Q_9 . Bei der Substituentenbedeutung R_4 und R_5 gemeinsam stellt die rechte Seite des Moleküls die Verknüpfungsstelle mit dem Heterocyclus Q_1 dar. Die übrigen endständigen Valenzen stellen Methylgruppen dar.

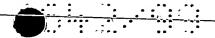
Tabelle 1: Verbindungen der Formel la:

Nr.	R ₁	R ₂	R₄/R₅	G ₁	Physik. Daten
1.01	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-H	Smp. 209-
			İ		211
1.02	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	Î,	Smp. 125- 127
1.03	Ethyl	Ethyl	0=0	1	Smp. 195



Nr.		0	D /D		
INT.	R ₁	R ₂	R₄/R₅	G ₁	Physik.
			0.0	1-0	Daten
1.04	Ethyl	Ethyl			Smp.180
1.05	Ethyl	Ethyl		-Н	Wachs
1.06	Ethyl	Ethyl	\Diamond	1	Fest
1.07	Ethyl	Ethyl	XX	1	Kristallin
1.08	Ethyl	Ethyl	XX	-Н	Kristallin
1.09	Ethyl	Ethyl	•	-H	Fest
1.10	Ethyl	Ethyl	\o_C	-Н	Fest
1.11	Ethyl	Ethyl	но	-H	Fest
1.12	Ethyl	Ethyl	ا ا	i~	Smp. 153- 155
1.13	Ethyl	Ethyl	\\ \C	1	ÖI
1.14	Ethyl	Ethyl		i~	Öl
1.15	Ethyl	Ethyl	но Но	i~	Fest
1.16	Ethyl	Ethyl	a → → Ho	-H	Fest
1.17	Ethyl	Ethyl	√ C	-Н	Viskos
1.18	Ethyl	Ethyl	\\C	-Н	Viskos
1.19	Ethyl	Ethyl	\mathcal{L}	-Н	Viskos
1.20	Ethyl	Ethyl	J.C	-н	Viskos
1.21	Ethyl	Ethyl	↓ ~	-н	Viskos
1.22	Ethyl	Ethyl	√° C	1	Viskos

Nr.	R ₁	R ₂	R ₄ /R ₅	G ₁	Physik.
1.23	Ethyl	Ethyl	HO~~OH	-H	Viskos
1.24	Ethyl	Ethyl	10 J	-Н	Fest
1.25	Ethyl	Ethyl	10000	-H	Fest
1.26	Ethyl	Ethyl	₩	i~	Fest
1.27	Ethyl	Ethyl	人。〇	i~	ÖI
1.28	Ethyl	Ethyl	of.C	14	Viskos
1.29	Ethyl	Ethyl	~~C	-н	Viskos
1.30	Ethyl	Ethyl	~.C	-H	Viskos
1.31	Ethyl	Ethyl	~.C	i~	Viskos
1.32	Ethyl	Ethyl	2.6	-Н	Viskos
1.33	Ethyl	Ethyl		-Н	Fest
1.34	Ethyl	Ethyl		\\\\\	Fest
1.35	Ethyl	Ethyl	\propto	-H	Kristallin
1.36	Ethyl	Ethyl	-gC	-H	Wachs
1.37	Ethyl	Ethyl	d~~€	i,	Viskos
1.38	Ethyl	Ethyl	₹C	ļ	Viskos
1.39	Ethyl	Ethyl		-H	Fest
1.40	Ethyl	Ethyl	0,.0	1	Wachs
1.41	Ethyl	Ethyl	(°)	-H	Amorph
1.42	Ethyl	Ethyl	Ç~,.C	-н	Wachs



Nr.	R ₁	R ₂	R ₄ /R ₅	G ₁	Physik.
					Daten
1.43	Ethyl	Ethyl	C°~°√	i~	Oel
1.44	Ethyl	Ethyl		-H	Kristallin
1.45	Ethyl	Ethyl	но	-н	Fest
1.46	Ethyl	Ethyl	HO C	Ĭ~	Fest
1.47	Ethyl	Ethyl	2	-H	Smp. 283
1.48	Ethyl	Ethyl	5	-Н	Smp. 227
1.49	Ethyl	Ethyl	*	Ĭ~	Smp.122-
1.50	Ethyl	Ethyl	Q.C	-Н	Smp. 148- 151
1.51	Ethyl	Ethinyl	* C	-H	Smp. 163- 166
1.52	Ethyl	Ethinyl	* C	i~	Smp. 114- 116
1.53	Ethyl	Ethyl	Q.C	-Н	Fest
1.54	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	اً م	
1.55	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	١٠	
1.56	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	Сон	
1.57	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	o``s'\	
1.58	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	o, s, o Cl	
1.59	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	O, S, F, F	
1.60	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	0, , o	
1.61	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	O, S, O	
1.62	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	o,s,h	

- 69 -





Nr.	R ₁	R ₂	R ₄ /R ₅	G ₁	Physik.
					Daten
1.63	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	o s o	
1.64	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	0,0 ,P,0	
1.65	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-CH₂-OMe	
1.66	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-CH₂-SMe	
1.67	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -		
1.68	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	i,	
1.69	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -		
1.70	Ethyl	Ethyl	-(CH₂)₄-		
1.71	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	ino	
1.72	MeO-	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	Ĭ~	
1.73	Ethyl-	Ethinyl	-(CH ₂) ₄ -	Ĭ~	
1.74	-OCHF₂	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	Ĭ~	
1.75	-СНО	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	Ĭ~	
1.76		Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	I,	
1.77	OH _	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	<u> </u>	
1.78	MeO-	MeO-	-(CH ₂) ₄	Ĭ~	
1.79	MeO-	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-H	
1.80	Ethyl-	Ethinyl	-(CH ₂) ₄ -	-Н	
1.81	-OCHF₂	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-H	



Nr.	R ₁	R ₂	R ₄ /R ₅	G ₁	Physik. Daten
1.82	-CHO	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-н	
1.83		Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-н	
1.84	OH _	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -	-Н	
1.85	MeO-	MeO-	-(CH ₂) ₄	-н	

Tabelle 2: Verbindungen der Formel la:

Nr.	R ₁	R ₂	R₄	R ₅	G ₁	Physik. Daten
2.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	✓ OH	-Н	Wachs
2.02	Ethyl	Ethyl	Methyl		-H	Fest
2.03	Ethyl	Ethyl	Methyl		-н	Fest
2.04	Ethyl	Ethyl	Methyl	~~°\	i~	Wachs
2.05	Ethyl	Ethyl	Methyl	\sim	i~	Wachs
2.06	Ethyl	Ethyl	~ 0 √	~ ~°~	-Н	Smp. 171- 172
2.07	Ethyl	Ethyl	\sim	\sim	Ĭ~	Wachs
2.08	Ethyl	Ethyl	\ \ \ \ \	\sim	-Н	Amorph
2.09	Ethyl	Ethyl	✓ ,°✓	^ 0\	i~	Amorph
2.10	Ethyl	Ethyl	<u></u>	∕OH	-Н	

Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	G ₁	Physik.
2.11	Ethyl	Ethyl	Methyl	Methyl	i~	
2.12	Ethyl	Ethyl	Methyl	Methyl	-SO₂CH₃	
2.13	Ethyl	MeO-	Methyl	Methyl	ļ,	
2.14	Ethyl	Etninyl	Methyl	Methyl	ļ.	
2.15	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Phenyl	1	
2.16	Ethyl	Ethyl	Methyl	-3-Pyridyl	1	
2.17	Ethyl	Ethyl	Methyl	-2-Thienyl	1	
2.18	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Allyl	Ĭ~	
2.19	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Crotyl	1	
2.20	Ethyl	Ethyl	Methyl	-4-Chlor- phenyl	i~	
2.21	MeO-	MeO-	Methyl	Allyl	-H	
2.22	Ethinyl	Ethyl	Phenyl-	Phenyl	-н	
2.23	Ethinyl	Ethyl	Phenyl	<u> </u>	-Н	
2.24	Ethyl	Ethyl		Methyl-	-Н	
2.25	Ethyl	Ethyl	0, 0 , s, 0	Methyl-	-н	
2.26	Ethyl	Ethyl	Phenyl	~\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	-Н	
2.27	Ethyl	Ethyl	0	Methyl-	-H	
2.28	Ethyl	Ethyl	-Benzyl	Methyl-	-H	
2.29	Ethyl	Ethyl	١٠٠	Methyl-	-Н	

Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	G ₁	Physik.
2.30	Ethyl	Ethyl		Methyl-	-H	
2.31	Ethyl	Ethyl		Methyl-	-H	

Tabelle 3: Verbindungen der Formel Ib:

$$R_{7}$$
 R_{8}
 R_{7}
 R_{8}
 R_{1}
 CH_{3}
(Ib)

Nr.	R ₁	R ₃	R ₆	R ₇	R ₈	G₂	Physik. Daten
3.01	Ethyl	Ethyl	-Me	-Me	-Me	-H	
3.02	Ethyl	Ethyl	-Me	-Н	-Me	-H	
3.03	Ethyl	Ethyl		-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ - CH ₂ -		-H	
3.04	Ethinyl	Ethyl	-CH ₂ -	-CH₂-	-Allyl	-H	
3.05	Ethyl	Ethyl	-CH₂-(C(CI) ₂ -	-Me	1	
3.06	Ethyl	Ethyl	-(CH	12)2-	-Me	-H	
3.07	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₂ -(CH(CH₃)-	-Me	-Н	
3.08	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ - (CH ₂) ₂ -		-Me	-н	
3.09	Ethinyl	Ethyl	-(CH ₂) ₄ -		-Me	-H	
3.10	MeO-	Ethyl	-(CF	12)2-	-H	-Н	

Nr.	R ₁	R ₃	R ₆	R ₆ R ₇		G ₂	Physik. Daten
3.11	MeO-	Ethyl	-(Ch	12)2-	-Methyl	Ĭ~	
3.12	-C(O)CH₃		-(Cł	1 ₂) ₂ -	-Methyl	-H	
3.13	-OCHF₂		-(Cł	-(CH₂)₂-		١	
3.14	Ethyl	Ethyl	-(CI	H ₂) ₃ -	Me	i~	·
3.15	Ethyl	Ethyl	Me		<u></u>	<u> </u>	
3.16	Ethyl	Ethyl	Ме	Me		Ĭ~	

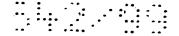


Tabelle 4: Verbindungen der Formel Ic:

Nr.	R ₁	R ₃	R ₂	R ₃₁	G ₃	Phys. Daten
4.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Ме	-H	
4.02	Ethyl	Ethyl	Methyl -Me			
4.03	Ethyl	Ethyl	Methyl Ethyl		-н	
4.04	Ethyl	Ethinyl	Methyl	-Me	-Н	
4.05	Ethyl	Ethinyl	Methyl -Me		Ĭ~	
4.06	Ethyl	Methoxy	Methyl -Me		-н	
4.07	Ethyl	Ethyl	-(CI	H ₂) ₂ -	-H	
4.08	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	1	
4.09	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₂ -C(C	H ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	i~	
4.10	Ethyl	Ethyl	-(CI	H ₂) ₄ -	-H	
4.11	Ethyl	Ethyl	-CH ₂ -CH ₂ -	O-CH ₂ -CH ₂	Ĭ~	
4.12	Ethyl	Ethyl	Methyl	-lsopropyl	-н	
4.13	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Ethyl	-H	
4.14	Ethyl	Ethyl	Methyl -n-Butyl		1	
4.15	Ethyl	Ethyl	Methyl	-H	Î~	

Tabelle 5: Verbindungen der Formel Id:

- 75 -

Nr.	R ₁	R ₃	R ₃₂	R ₃₃	G ₄	Physik. Daten
5.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Ме	-Н	·
5.02	Ethyl	Ethyl	Methyl -Me			
5.03	Ethyl	Ethyl	Methyl	Ethyl	-H	
5.04	Ethyl	Ethinyl	Methyl	-Me	-H	
5.05	Ethyl	Ethinyl	Methyi	-Me	i~	
5.06	Ethyl	Methoxy	Methyl	-Me	-H	
5.07	Ethyl	Ethyl	-(CI	H ₂) ₂ -	-H	
5.08	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₂ -CH(0	CH₃)-(CH₂) ₂-	ļ,	
5.09	Ethyl	Ethyl	-(CH ₂) ₂ -C(Cl	H ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	i~	
5.10	Ethyl	Ethyl	-(CI	H ₂) ₄ -	<u> </u>	
5.11	Ethyl	Ethyl	-CH ₂ -CH ₂ -C	O-CH ₂ -CH ₂ -	1	
5.12	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Isopropyl	-H	
5.13	Ethyl	Ethyl	Methyl	-Ethyl	-H	
5.14	Ethyl	Ethyl	Methyl	-n-Butyl	Ĭ~	
5.15	Ethyl	Ethyl	Methyl	-н	Î/	

Tabelle 6: Verbindungen der Formel le:

		1	T	r	1	1		
Nr.	R₁	R ₃	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	G₅	Phys.
								Daten
6.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	-н	-Methyl	-н		
							1	
6.02	Ethyl	Ethyl	Methyl	Methyl	-H	-н		
							1 1	
6.03	Ethyl	Ethyl	-(Cl	H ₂) ₂ -	-H	-н	-н	
6.04	Ethyl	Ethyl		H ₂) ₄ -	Methyl	-H	-H	
6.05	Ethyl	Ethyl		2-O-CH2-	-Н	-H	Î	
				- 			X	
6.06	Ethyl	Ethyl	-Н	Methyl	-(CI	H ₂) ₄ -	Î	
					,	-2/4		
6.07	Ethyl	Ethyl	-H	-(D-	-Н	9	
					_		X	
6.08	Ethyl	Ethyl	-H	-C	H ₂ -	-н	Ŷ	
					• •2			
6.09	Ethyl	Ethinyl	-H	-(Ct	Ha)a-	-H	n	
	,			-(CH₂)₃-		''	/	
6.10	Ethyl	MeO-	-H	-(CH	Ha)4-	-H	Ŷ	
55	,.		'	-(CH₂)₄-		''		
6.11	Ethyl	Ethinyl	-H	-(Ch	4-1	-H	h i	
0.11		Cumiyi	~ 1 1	-(Cr	12/4-	-1 1		
	I	I	1			ī	, ,	

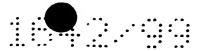
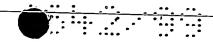


Tabelle 7: Verbindungen der Formel If:

Nr.	R ₁	R₂	R ₁₃	R ₁₄	G ₆	Phys. Daten
7.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	Methyl	-H	
7.02	Ethyl	Ethyl	Methyl	-H	-н	
7.03	Ethyl	Ethyl	-H	Methyl	-H	
7.04	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Methyl	-H	
7.05	Ethyl	Ethyl	-(0	CH ₂) ₄ -	-H	
7.06	Ethyl	MeO-	-(0	CH ₂) ₄ -	<u>-н</u>	
7.07	Ethyl	Ethinyl	-(CH₂)₄-		1×	
7.08	Ethyl	Ethinyl	-(0	CH ₂) ₃ -	-H	

Tabelle 8: Verbindungen der Formel Ig:

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃₄	R ₃₅	G ₇	Phys. Daten
8.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	Methyl	-H	
8.02	Ethyl	Ethyl	Methyl	-н	-H	



Nr.	R ₁	R ₂	R ₃₄	R ₃₅	G ₇	Phys. Daten
8.03	Ethyl	Ethyl	-н	Methyl	-н	Daten
8.04	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Methyl	-H	
8.05	Ethyl	Ethyl	-(CI	H ₂) ₄ -	1	
8.06	Ethyl	Ethyl	-(CI	H ₂) ₃ -	14	
8.07	Ethyl	Ethinyl	Methyl Methyl		1	
8.08	Ethyl	Methoxy	Methyl	Methyl	1	

Tabelle 9: Verbindungen der Formel Ih:

Nr.	R ₁	R ₃	R ₁₅	G ₈	Physik. Daten
9.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	-H	
9.02	Ethyl	Methoxy	Phenyl	-H	
9.03	Ethyl	Ethinyl	-4-Chlorphenyl	-Н	
9.04	Ethyl	Ethyl	Ethyl	ļ,	
.9.05	Ethyl	Ethyl	-ОМе	Ļ	
9.06	Ethyl	Ethyl	-CF₃	Ļ	
9.07	Ethyl	Ethyl	isopropyl	<u>\</u>	

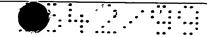




Nr.	R ₁	R ₃	R ₁₅	G ₈	Physik. Daten
9.08	Ethyl	Ethyl	n-Butyl	Î,	
9.09	Ethyl	Ethyl	Cyclopropyl	1	

Tabelle 10: Verbindungen der Formel Ik:

Nr.	R ₁	R₃	R ₁₆	Y	R ₁₇	R ₁₈	G ₉	Phys. Daten
10.01	Ethyl	Ethyl	Methyl	0	Methyl	-H	1 	
10.02	Ethyl	Ethyl	Methyl	0	Methyl	Methyl	1	
10.03	Ethyl	Ethyl	Methyl	N-CH₃	Methyl	Methyl	1	
10.04	Ethyl	Ethyl	Methyl	N		-H	1	
10.05	Ethyl	Ethyl	Methyl	-CH₂-	Methyl	Methyl	1	
10.06	Ethyl	Ethyl	Methyl	-CH₂-	Methyl	-Н	1	
10.07	Ethyl	Ethyl	Ethyl	-CH₂-	-(CH ₂) ₂ -		1 _K	
10.08	Ethyl	Ethinyl	Methyl	-CH₂-	-Н	Methyl	١٢	



Nr.	R ₁	R ₃	R ₁₆	Y	R ₁₇	R ₁₈	G ₉	Phys. Daten
10.09	Ethyl	MeO-	Methyl	-CH₂-	Methyl	Methyl	i	

Biologische Beispiele

Vergleichsversuch:

Die folgenden Verbindungen wurden auf ihre herbizide Wirkung untersucht:

Verbindung Nr. 1.02

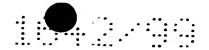
$$H_3C$$

$$(1.02)$$

gemäß vorliegender Erfindung, und Verbindung A

Beispiel B1: Herbizidwirkung vor dem Auflaufen der Pflanzen (pre-emergente Wirkung)

Monokotyle und dikotyle Unkräuter werden in Kunststofftöpfen in Standarderde ausgesät. Unmittelbar nach der Saat werden die Prüfsubstanzen als wäßrige Suspension (hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b)) oder als Emulsion (hergestellt aus einem 25 %igen Emulsionskonzentrat (Beispiel F1, c)) appliziert (500 I Wasser/ha). Die Aufwandmenge beträgt 500 g/ha Aktivsubstanz. Anschließend werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter Optimalbedingungen angezogen. Die Auswertung erfolgt 3 Wochen nach Applikation mit einer neunstufigen Boniturskala (1 = vollständige Schädigung, 9 =



keine Wirkung). Boniturnoten von 1 bis 4 (insbesondere 1 bis 3) bedeuten eine gute bis sehr gute Herbizidwirkung.

Testpflanzen: Alopecurus (Alo), Avena (Ave), Lolium (Lol), Setaria (Set), Panicum (Pan), Sorghum (Sor), Digitaria (Dig), Echinocloa (Ech) und Brachiaria (Bra).

Tabelle B1: pre-emergente Wirkung:

Pre-emergente Wirkung bei 500 g ai/ha

Verb. Nr.	Alo	Ave	Lol	Set	Pan	Sor	Dig	Ech	Bra
Verbindung A	2	4	1	2	1	4	4	5	3
1.02	1	1	1	1	1	1	4	1	1

Beispiel B2: Herbizide Wirkung nach dem Auflaufen der Pflanzen (post-emergente Wirkung):

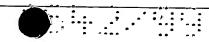
Monokotyle und dikotyle Unkräuter werden unter Gewächshausbedingungen in Kunststofftöpfen in Standarderde angezogen. Die Applikation der Prüfsubstanzen verfolgt im 3- bis 6-Blattstadium der Testpflanzen. Die Prüfsubstanzen werden als wäßrige Suspension (hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b)) oder als Emulsion (hergestellt aus einem 25 %igen Emulsionskonzentrat (Beispiel F1, c)) (500 l Wasser/ha) mit einer Aufwandmenge von 500 g/ha Aktivsubstanz appliziert. Die Auswertung erfolgt 3 Wochen nach Applikation mit einer neunstufigen Boniturskala (1=vollständige Schädigung, 9 = keine Wirkung). Boniturnoten von 1 bis 4 (insbesondere 1 bis 3) bedeuten eine gute bis sehr gute Herbizidwirkung.

Testpflanzen: Alopecurus (Alo), Avena (Ave), Lolium (Lol), Setaria (Set), Panicum (Pan), Sorghum (Sor), Digitaria (Dig), Echinocloa (Ech) und Brachiaria (Bra).

Tabelle B2: Post-emergente Wirkung:

Post-emergente Wirkung bei 250 g ai/ha

Verb. Nr.	Alo	Ave	Lol	Set	Pan	Sor	Dig	Ech	Bra
Verbindung A	3	3	2	2	1	3	2	1	2
1.02	1	1	1	1	1	1	2	1	1



Aus dem Vergleich der herbiziden Wirksamkeit der Verbindung A gegen die Verbindung Nr. 1.02 der vorliegenden Erfindung läßt sich entnehmen, daß die Verbindung Nr. 1.02 bei allen getesteten Unkräutern überraschenderweise eine wesentlich bessere herbizide Wirkung aufweist, obwohl diese Verbindung sich gegenüber der Verbindung A lediglich dadurch unterscheidet, daß zwei Ethylgruppen durch Methylgruppen ersetzt sind.

- 82 -

Beispiel B3: Herbizidwirkung vor dem Auflaufen der Pflanzen (pre-emergente Wirkung) von Verbindungen der vorliegenden Erfindung:

Monokotyle und dikotyle Unkräuter werden in Kunststofftöpfen in Standarderde ausgesät. Unmittelbar nach der Saat werden die Prüfsubstanzen als wäßrige Suspension (hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b)) oder als Emulsion (hergestellt aus einem 25 %igen Emulsionskonzentrat (Beispiel F1, c)) appliziert (500 I Wasser/ha). Die Aufwandmenge beträgt 500 g/ha Aktivsubstanz. Anschließend werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter Optimalbedingungen angezogen. Die Auswertung erfolgt 3 Wochen nach Applikation mit einer neunstufigen Boniturskala (1 = vollständige Schädigung, 9 = keine Wirkung). Boniturnoten von 1 bis 4 (insbesondere 1 bis 3) bedeuten eine gute bis sehr gute Herbizidwirkung.

Testpflanzen: Avena (Ave), Lolium (Lol), Setaria (Set).

Tabelle B3: pre-emergente Wirkung: Als Öladditiv wird MERGE® in einer Konzentration von 0,7 Gew. % der Spritzbrühe verwendet.

	Testpflanze:					
Verb. Nr.	Ave	Lol	Set			
1.01	1	1	1			
1.02	1	1	1			
1.31	1	1	2			
1.35	1	1	1			

Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Verbindungen der Formel I gemäß den Beispielen F2 und F4 bis F8 formuliert.





Beispiel B4: Herbizide Wirkung nach dem Auflaufen der Pflanzen (post-emergente Wirkung) von Verbindungen der vorliegenden Erfindung:

Testpflanzen: Avena (Ave), Lolium (Lol), Setaria (Set).

Tabelle B4: Post-emergente Wirkung: Als Öladditiv wird MERGE® in einer Konzentration von 0,7 Gew. % der Spritzbrühe verwendet.

	Testpflanze:				
Verb. Nr.	Ave	Lol	Set		
1.01	1	1	1		
1.02	1	1	1		
1.04	1	1	1		
1.05	1	3	1		
1.07	1	1	1		
1.08	1	1	1		
1.10	1	1	1		
1.11	1	1	1		
1.14	1	2	2		
1.15	1	2	1		
1.17	1	1	2		
1.19	1	1	1		
1.21	1	1	1		
1.23	1	1	1		
1.26	1	2	1		
1.27	1	1	2		
1.30	1	1	1		
1.31	1	1	1		
1.35	1	1	1		
1.37	1	1	1		
1.39	1	1	1		
1.40	1	1	2		



	Testpflanze:				
Verb. Nr.	Ave	Lol	Set		
1.43	1	2	2		

Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Verbindungen der Formel I gemäß den Beispielen F2 und F4 bis F8 formuliert.

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel I

$$Q \longrightarrow CH_3$$

worin

 R_1 und R_3 unabhängig voneinander Ethyl, Halogenethyl, Ethinyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy, C_1 - C_2 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_2 -Hydroxyalkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxycarbonyl bedeuten;

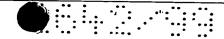
Q eine Gruppe

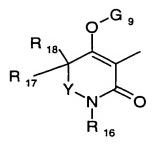
(Q₅),

(Q₆),

(Q₇),

(Q₈) oder





(Q₉) bedeutet;

R₄ und R₅ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkinyloxyalkyl, C₂-C₁₀-Alkylthioalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylcarbonyl-alkyl, C₂-C₁₀-N-Alkoxy-iminoalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylcarbonyl-alkyl, C₂-C₁₀-N-Alkoxy-iminoalkyl, C₂-C₁₀-Alkylaminoalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₃-C₁₀-Dialkylaminoalkyl, C₂-C₁₀-Alkylaminoalkyl, C₁-C₁₀-Phenylalkyl, C₁-C₁₀-Heteroarylalkyl, C₁-C₁₀-Phenoxylalkyl, C₁-C₁₀-Heteroaryloxyalkyl, C₁-C₁₀-Alkylidenaminooxyalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Trialkylsilylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylaminocarbonylalkyl, C₂-C₁₀-Dialkylaminocarbonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylaminocarbonyloxyalkyl, C₃-C₁₀-Dialkylaminocarbonyloxalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxycarbonylaminoalkyl, C₁-C₁₀-N-Alkoxycarbonyl-N-alkylamino-alkyl,

C₁-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₄ und R₅ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und
Schwefel enthalten kann und der zusätzlich eine anelierte oder spirogebundene, aus 2 bis
6 Kohlenstoffatomen bestehende Alkylen- oder Alkenylenkette enthalten kann, die
ihrerseits ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff und Schwefel enthalten
kann;

 R_2 , R_6 und R_{32} unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;

 R_7 , R_{31} und R_{33} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl; R_8 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthioalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten; oder



R₆ und R₇ oder R₂ und R₃₁ oder R₃₂ und R₃₃ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 3- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann; oder R₆ und R₈ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5-bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyloxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkylthialkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₃-C₁₀-Cyclolalkyl, Aryloder Heteroaryl bedeuten; oder

R₉ und R₁₁ oder R₉ und R₁₀ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

 R_{13} , R_{14} , R_{34} und R_{35} unabängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkinyloxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryloder Heteroaryl bedeuten; oder

 R_{13} und R_{14} oder R_{34} und R_{35} bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann,

R₁₅ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyloxyalkyl, C₃-C₁₀-Alkylthioalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfinylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylsulfonylalkyl, C₂-C₁₀-Alkylcarbonyl-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxycarbonylalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₃-C₁₀-Dialkylaminoalkyl, C₂-C₁₀-Alkylaminoalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, C₁-C₁₀-Phenoxylalkyl, C₁-C₁₀-Heteroaryloxyalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet;

 R_{16} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxyalkyl, C_3 - C_{10} -Alkylthiolkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylsulfonylalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

 $R_{17}\ C_1-C_{10}-Alkyl,\ C_1-C_{10}-Halogenalkyl,\ C_2-C_{10}-Alkoxyalkyl,\ C_3-C_{10}-Alkenyloxyalkyl,\ C_3-C_{10}-Alkylthioalkyl,\ C_2-C_{10}-Alkylsulfinylalkyl,\ C_2-C_{10}-Alkylsulfonylalkyl,\ C_2-C_{10}-Alkylsulfo$

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₁₀-Alkoxyalkyl bedeutet; oder

R₁₇ und R₁₈ bilden gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind einen 3- bis 7gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

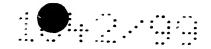
Y Sauerstoff, Schwefel, C-R₁₉ oder N-R₃₆ bedeutet,

R₁₉ und R₃₆ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, Phenyl oder Heteroaryl bedeuten; oder

R₁₈ und R₁₉ oder R₁₈ und R₃₆ bilden gemeinsam mit dem Atom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- bis 7- gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann;

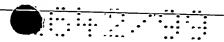
 G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 , G_6 , G_7 , G_8 und G_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, -C(X₁)-R₂₀, -C(X₂)-X₃-R₂₁, -C(X₄)-N(R₂₂)-R₂₃, -SO₂-R₂₄, ein Alkali-, Erdalkali-, Sulfonium- oder Ammoniumkation, -P(X₅)(R₂₅)-R₂₆ oder -CH₂-X₆-R₂₇ bedeuten;

X₁, X₂, X₃, X₄, X₅ und X₆ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten; R₂₀, R₂₁, R₂₂ und R₂₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇.Cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C4-C10-Alkenyloxy-alkyl, C4-C10-Alkinyloxy-alkyl, C2-C10-Alkylthio-alkyl, C1-C5-Alkysulfoxyl-C1- C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_8 -Alkylideneamino-oxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅alkyl, C2-C8-Dialkylamino-carbonyl-C1-C5-alkyl, C1-C5-Alkylcarbonylamino-C1-C5-alkyl, C1-C5-Alkylcarbonyl-(C₂-C₅-alkyl)-aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy- C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, oder Heteroaryl oder Heteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl oder Heteroarylamino, Diheteroarylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, oder C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇cycloalkylamino oder C₃-C₇-Cycloalkoxy bedeuten;



R₂₄, R₂₅ und R₂₆ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Cyanoalkyl, C₁-C₁₀-Nitroalkyl, C₁- C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino- C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxyalkyl, C₂- C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkysulfoxyl- C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Alkylideneamino-oxy-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkylcarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkoxycarbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Amino-carbonyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-carbonyl- C_1-C_5 -alkyl, C_1-C_5 -Alkylcarbonylamino- C_1-C_5 -alkyl, C_1-C_5 -Alkylcarbonyl- $(C_2-C_5$ -alkyl)aminoalkyl, C₃-C₆-Trialkylsilyl-C₁-C₅-alkyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy- C₁-C₅-alkyl, Heteroaryloxy- C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, oder Heteroaryl oder Heteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl oder Heteroarylamino. Diheteroarylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, Phenylamino, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes: Diphenylamino, oder C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Halogenalkoxy, C₁-C₅-Alkylamino, C₂-C₈-Dialkylamino, Benzyloxy oder Phenoxy, wobei die Benzyl- und Phenylgruppen ihrerseits durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiert sein können, bedeuten;

R₂₇ C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₁- C₁₀-Cyanoalkyl, C₁- C₁₀-Nitroalkyl, C₁-C₁₀-Aminoalkyl, C₁-C₅-Alkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₈-Dialkylamino-C₁-C₅-alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkenyloxy-alkyl, C₄-C₁₀-Alkinyloxy-alkyl, C₂-C₁₀-Alkylthio-alkyl, C₁-C₅-Alkylsulfoxyl- C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, Heteroaryl-C₁-C₅-alkyl, Phenoxy-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, oder Heteroaryl, oder Heteroarylamino, oder durch



C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Heteroaryl oder Heteroarylamino, Diheteroarylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diheteroarylamino, oder Phenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenylamino, Diphenylamino, durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Diphenylamino, C₃-C₇-Cycloalkylamino, Di-C₃-C₇-cycloalkylamino, C₃-C₇-Cycloalkoxy oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl bedeutet.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel Ie

(le)

worin R_1 und R_3 wie unter Formel I definiert sind, mit einer Verbindung der Formel Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 , Q_5 , Q_6 , Q_7 , Q_8 oder Q_9 , worin G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 , G_6 , G_7 , G_8 und G_9 für Hydroxy stehen und die übrigen Substituenten wie unter Formel I definiert sind, in einem inerten, organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base und einem Kopplungsagens umsetzt und anschließend in Gegenwart einer Base und einer katalytischen Menge einer Cyanidquelle isomerisiert.

3. Herbizides und den Pflanzenwuchs hemmendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es auf einem inerten Träger einen herbizid wirksamen Gehalt an Verbindung der Formel I aufweist.



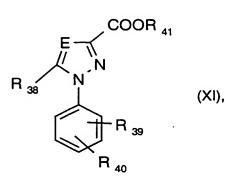
- 4. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel I, oder ein diesen Wirkstoff enthaltendes Mittel in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen oder deren Lebensraum appliziert.
- 5. Verfahren zur Hemmung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Wirkstoff der Formel I, oder ein diesen Wirkstoff enthaltendes Mittel in einer herbizid wirksamen Menge auf die Pflanzen ode deren Lebensraum appliziert.
- 6. Selektiv-herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus
- a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 mit der Maßgabe, daß Q verschieden von Q_1 ist; und
- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge entweder einer Verbindung der Formel X der Formel X

$$O-CH_2$$
 $O-Rxx$

(X),

worin

 R_{xx} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder durch C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_3 - C_6 -Alkenyloxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl; und X_7 Wasserstoff oder Chlor bedeutet; oder einer Verbindung der Formel XI



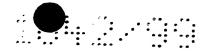
worin

E Stickstoff oder Methin; R₃₈ -CCl₃, Phenyl oder durch Halogen substituiertes Phenyl; R₃₉ und R₄₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen; und R₄₁ C₁-C₄-Alkyl bedeuten; oder einer Verbindung der Formel XII

worin R_{44} und R_{45} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen und R_{46} , R_{47} und R_{48} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, oder einer Verbindung der Formel XIII

$$R_{51}$$
 N -CO-N
 R_{52}
 R_{53}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{51}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{51}
 R_{52}
 R_{53}
 R_{53}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}
 R_{50}

worin A2 für eine Gruppe



R₅₁ und R₅₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-

Alkenyl,
$$C_3$$
- C_6 -Alkinyl, , oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy oder

zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, Schwefel, SO, SO₂, NH oder - $N(C_1$ - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann,

R₅₃ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

 R_{49} für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Trifluoromethyl, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, -COOR_j, -CONR_kR_m, -COR_n, -SO₂NR_kR_m oder -OSO₂- C_1 - C_4 -Alkyl;

R_g für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, -COOR_i, -CONR_kR_m, -COR_n, -SO₂NR_kR_m, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, oder C₁-C₆alkoxy substituiert durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, C₃-C₆-Alkenyloxy, oder C₃-C₆-Alkenyloxy substituiert durch Halogen, oder C₃-C₆-Alkinyloxy, oder R₄₉ und R₅₀ zusammen bilden eine C₃-C₄-Alkylenbrücke, die durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C₃-C₄-Alkenylenbrücke, die durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, oder bilden eine C₄-Alkadienylenbrücke, die durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann;



R₅₀ und R_h unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder -COOR_i;

 R_c für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl oder Methoxy; R_d für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, - COOR_i oder CONR_kR_m;

R_e für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy, oder R_d und R_e bilden zusammen eine C₃-C₄-Alkylenbrücke;

Rp für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy; Rq für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, -COOR_j oder CONR_kR_m; , oder Rp und Rq bilden zusammen eine C₃-C₄-Alkylenbrücke;

Rr für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy; Rs für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, -COOR_j oder CONR_kR_m; , oder Rr und Rs bilden zusammen eine C₃-C₄-Alkylenbrücke;

Rt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, -COOR_j, Trifluormethyl or Methoxy; Ru für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, -COOR_j oder CONR_kR_m; , oder Rv und Ru bilden zusammen eine C₃-C₄-Alkylenbrücke;

R_f und Rv für Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

 R_x und R_y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, -COOR₅₄, Trifluoromethyl, Nitro oder Cyano;

 R_i , R_k und R_m unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl; oder R_k und R_m bilden zusammen eine C_4 - C_6 -Alkylenbrücke, die durch Sauerstoff, NH oder - $N(C_1$ - C_4 -Alkyl)- unterbrochen sein kann;

R_n für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Nitro oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl;

R₅₄ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Di-C₁-C₄-alkylamino-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₈-alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Halogen-C₂-C₈-alkenyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, Halogen-C₃-C₇-cycloalkyl, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, Allylcarbonyl, C₃-C₇-Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl, das unsubstituiert oder am Phenylring gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist; oder Furoyl, Thienyl; oder C₁-C₄-Alkyl substituiert durch Phenyl, Halogenphenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogen-

2

C₁-C₄-alkylphenyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxyphenyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkoxycarbonyl, C₃-C₈-Alkenyloxycarbonyl, C₃-C₈-Alkinyloxycarbonyl, C₁-C₈-Alkylthiocarbonyl, C₃-C₈-Alkenylthiocarbonyl, C₃-C₈-Alkinylthiocarbonyl, Carbamoyl, Mono-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl; oder Phenylaminocarbonyl, das unsubstituiert oder am Phenyl gleich oder verschieden bis zu dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy oder einfach durch Cyano oder Nitro substituiert ist, oder Dioxolan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder Dioxan-2-yl, das unsubstituiert ist oder durch ein oder zwei C₁-C₄-Alkylreste substituiert ist, oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Cyano, Nitro, Carboxyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkoxycarbonyl substituiert ist, bedeutet; oder einer Verbindung der Formel XIV

$$R_{56}$$
 N CHCl₂ (XIV),

worin R₅₆ und R₅₇ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkenyl; oder R₅₆ und

$$R_{58}$$
 , R_{59} , R_{59} ; R_{58} und R_{59} unabhängig voneinander für Wasserstoff

oder C₁-C₆-Alkyl; oder R₅₆ und R₅₇ zusammen für
$$R_{60}$$
 R_{61}

R₆₀ und R₆₁ unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, oder R₆₀ und R₆₁ zusammen -(CH₂)₅-;

oder R_{56} und R_{57} zusammen für R_{69} R_{69} R_{75} R_{76} R_{76} R_{77} R_{78}

 R_{63} , R_{64} , R_{65} , R_{66} , R_{67} , R_{68} , R_{69} , R_{70} , R_{71} , R_{72} , R_{73} , R_{74} , R_{75} , R_{76} , R_{77} und R_{78} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen; oder einer Verbindung der Formel XV

worin R_{80} Wasserstoff oder Chlor und R_{79} Cyano oder Trifluormethyl bedeutet, oder eine Verbindung der Formel XVI

$$R_{81} \longrightarrow N \longrightarrow CI \qquad (XVI)$$

worin R₈₁ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, oder der Formel XVII

$$\begin{array}{c|c} R_{82} & U & (V) \\ R_{83} & V & V^{\dagger} \\ R_{84} & Z_4 & W_1 \end{array} \quad (XVII),$$

worin

 R_{82} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl substituiert durch C_1 - C_4 -Alkyl- X_2 - oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl- X_2 -, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Nitro, Cyano, -COOR₈₅, -NR₈₆R₈₇, -SO₂NR₈₈R₈₉ oder -CONR₉₀R₉₁;



 R_{83} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy;

R₈₄ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl ist;

U, V, W₁ und Z₄ unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, C(R₂₂)R₂₃, Carbonyl, NR₂₄,

eine Gruppe
$$C = A_1$$
 oder $C = C$ R_{102} bedeuten, worin R_{102} R_{95} R_{96}

C2-C4-Alkenyl oder C2-C4-Alkinyl bedeutet; mit den Maßgaben, daß

a) mindestens eines der Ringglieder U, V, W₁ oder Z₄ Carbonyl ist, und ein zu diesem bzw.

diesen Ringgliedern benachbartes Ringglied die Gruppe

R 102 bedeutet, wobei diese Gruppe nur einmal vorkommt; und

b) zwei benachbarte Ringglieder U und V, V und W_1 und W_2 nicht gleichzeitig Sauerstoff bedeuten können;

 R_{95} und R_{96} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl bedeuten; oder R_{95} und R_{96} zusammen eine C_2 - C_6 -Alkylengruppe bilden;

A₁ R₉₉-Y₁- oder -NR₉₇R₉₈;

X₂ Sauerstoff oder -S(O)_s;

Y₁ Sauerstoff oder Schwefel;

 R_{99} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyloxy- C_1 - C_8 -alkyl oder Phenyl- C_1 - C_8 -alkyl, wobei der Phenylring durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methyl- $S(O)_s$ - substituiert sein kann, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Halogenalkenyl, Phenyl- C_3 - C_6 -alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, Phenyl- C_3 - C_6 -alkinyl, Oxetanyl, Furyl oder Tetrahydrofuryl;

R₈₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₈₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkylcarbonyl;

R₈₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist; oder

R₈₆ und R₈₇ zusammen eine C₄- oder C₅-Alkylengruppe bilden;

 R_{88} , R_{89} , R_{90} und R_{91} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl sind; oder R_{88} zusammen mit R_{89} oder R_{90} zusammen mit R_{91} unabhängig voneinander C_4 - oder C_5 -Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NR $_{100}$ - ersetzt sein können;

 R_{92} , R_{100} und R_{93} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl sind; oder R_{92} und R_{93} zusammen C_2 - C_6 -Alkylen sind;

R₉₄ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl;

R₉₇ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₈-alkyl, wobei die Phenylringe durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, -OCH₃, C₁-C₄-Alkyl oder CH₃SO₂- substituiert sein können, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl;

R₉₈ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl ist; oder R₉₇ und R₉₈ zusammen C₄- oder C₅-Alkylen sind, wobei ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel, oder ein oder zwei Kohlenstoffatome durch -NR₁₀₁- ersetzt sein können;

R₁₀₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

r 0 oder 1 ist; und

s 0, 1 oder 2 bedeutet, oder eine Verbindung der Formel XVIII

NHSO₂

$$N = R_{104}$$
 R_{105}
 R_{106}
 R_{106}

worin R_{103} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkinyl; und R_{104} , R_{105} und R_{106} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß einer der Substituenten R_{104} , R_{105} und R_{106} verschieden von Wasserstoff ist; eine Verbindung der Formel XIX



$$(R_{107})n$$
 Z_5
 R_{108}
 Q
 R_{109}
 (XIX)

worin Z₅ N oder CH, n für den Fall, daß Z₅ gleich N ist, 0, 1, 2 oder 3 und für den Fall, daß Z₅ CH ist, 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, R₁₀₇ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl oder Phenoxy oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenoxy, R₁₀₈ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, R₁₀₉ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl- C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkenyloxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkinyloxy-C₁-C₄-alkyl ist; eine Verbindung der Formel XX

$$O$$
 Z_6
 O
 (XX)

worin Z₆O oder N-R₁₁₀ und R₁₁₀ eine Gruppe der Formel

ist, worin R₁₁₁ und R₁₁₂ unabhängig voneinander Cyano, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, Aryl, Phenyl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten;



eine Verbindung der Formel XXI

$$W_{2}$$
 W_{3} R_{114} (XXI),

worin Z₇ O, S, S=O, SO₂ oder CH₂ ist, R₁₁₃ und R₁₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl, W₂ und W₃ unabhängig voneinander CH2COOR₁₁₅ oder COOR₀₁₁₅ oder zusammen eine Gruppe der Formel -(CH₂)C(O)-O-C(O)-(CH₂)- sind, und R₁₁₅ und R₀₁₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, ein Metall- oder ein Ammonium- Kation ist; eine Verbindung der Formel XXII

worin R₁₁₉ und R₁₂₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Halogenalkyl sind, R₁₂₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, ein Metalkation oder ein Ammoniumkation, Z₈ N, CH, C-F oder C-Cl und W4 eine Gruppe der Formel

bedeutet,worin R₁₂₂ und R₁₂₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R₁₂₄ und R₁₂₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten;

A

- 101 -

eine Verbindung der Formel XXIII

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

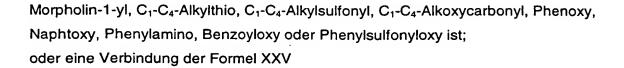
worin R₁₂₆ Wasserstoff, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylthiocarbonyl, -NH-R₁₂₈, -C(O)NH-R₀₁₂₈, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

R₁₂₇ Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Thioalkyl, und

R₁₂₈ und R₀₁₂₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₃-C₄-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, oder durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

Formyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylsufonyl bedeuten; eine Verbindung der Formel XXIV

worin R_{129} und R_{130} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Mono- C_1 - C_8 - oder Di-C1-C8-Alkylamino, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Thioalkyl, Phenyl oder Heteroaryl sind, R_{131} die Bedeutung von R_{129} hat und zusätzlich OH, NH₂, Halogen, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl ist, R_{132} die Bedeutung von R_{129} hat und zusätzlich Cyano, Nitro, Carboxyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 - Alkylsulfonyl, SO₂-OH, i- C_1 - C_4 -Aminoalkylsulfonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxysulfonyl ist, R_{133} die Bedeutung von R_{129} hat und zusätzlich OH, NH₂, Halogen, Di- C_1 - C_4 -Aminoalkyl, Pyrrolidin1-yl, Piperidin-1-yl,



worin R₁₃₄ Wasserstoff, C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl, R₁₃₅ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy und R₁₃₆ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy ist, mit der Maßgabe, daß R₁₃₅ und R₁₃₆ nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, enthält.

- 7. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder
 Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid wirksamen Menge eines Herbizids
 der Formel I und einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners der Formel
 X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXII, XXIII, XXIV oder XXV
 behandelt.
- 8. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Sprühtank-Adjuvantien enthält.
- 9. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Sprühtank-Adjuvantien enthält.

Zusammenfassung:

Verbindungen der Formel

$$Q \longrightarrow CH_3$$
 (I)

worin die Substituenten die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, eignen sich zur Verwendung als Herbizide.

